

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

#### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

#### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



#### Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

#### Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

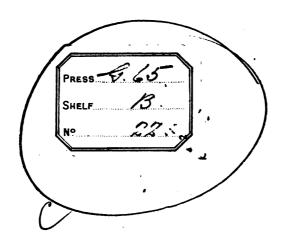
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + Beibehaltung von Google-Markenelementen Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

#### Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter http://books.google.com/durchsuchen.





18843 e.53

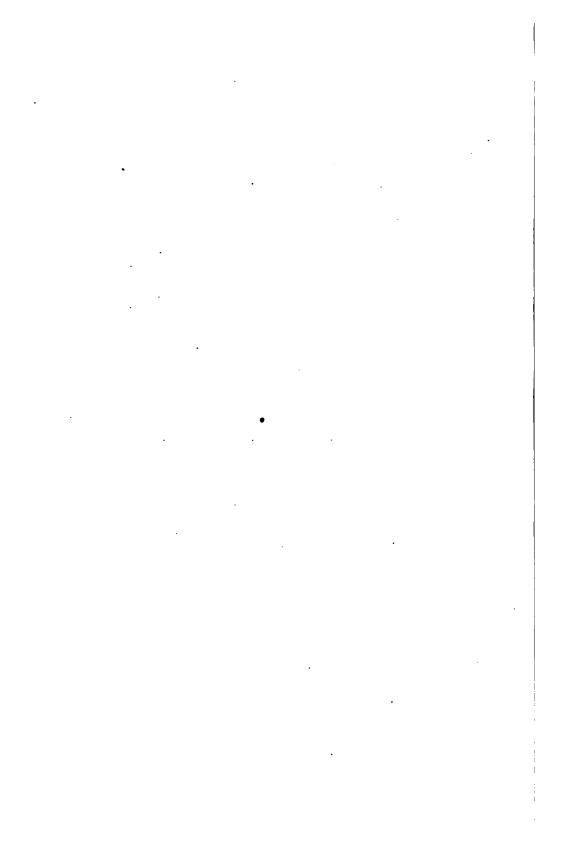
•

.

.

		;	
	•		
,			
	•		
	·		

	•			
		•		
		·		







## **MOLEKULARCONSTITUTION**

UND

### WACHSTHUM DER KRYSTALLE.

VON

#### DR ADOLF KNOP,

PROFESSOR AM POLYTECHNICUM ZU CARLSRUHE.

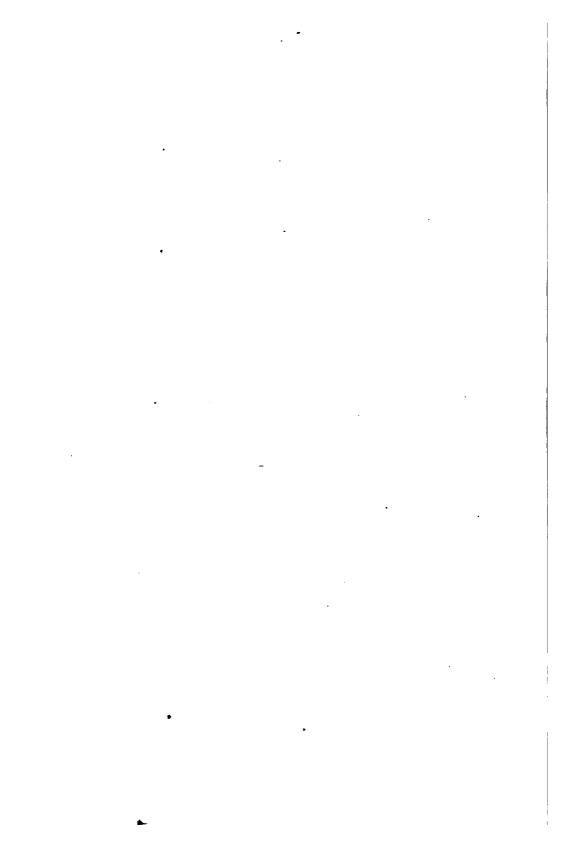
MIT 48 HOLZSCHNITTEN.



LEIPZIG,

VERLAG VON H. HAESSEL.

1867.



## MOLEKULARCONSTITUTION.

UND

## WACHSTHUM DER KRYSTALLE.

VON

#### Dr. ADOLF KNOP,

PROFESSOR AM POLYTECHNICUM ZU CARLSRUHE.

LEIPZIG,
VERLAG VON H. HAESSEL.
1867.

LEIPZIG,
DRUCK VON GIESECKE & DEVRIENT.

#### VORWORT.

Wie sich die Entwickelung der theoretischen Chemie gestaltet hat, so ist sie auf das bestimmte Ziel gerichtet: die Abhängigkeit der physikalischen und morphologischen Eigenschaften unorganisirter Körper von der chemischen Zusammensetzung in exacter Form zur Darstellung zu bringen. Damit ist aber auch an die Mineralogie die Forderung herangetreten, ihre wissenschaftlichen Methoden denen der theoretischen Chemie anzupassen. Der am meisten durchbildete und deshalb anziehendste Theil Her Mineralogie ist unstreitig die Krystallographie. Einer wie eleganten Behandlungsweise diese Disciplin fähig ist. hat uns C. F. Naumann durch Anwendung der analytischen Geometrie auf sie gezeigt; und wenn auch, wie mir das aus Unterhaltungen über diesen Gegenstand mit meinem Freunde und früheren Collegen A. Clebsch in Giessen klar geworden, die analytisch-geometrische Methode der Krystallographie vermittelst der neueren Geometrie einen noch höheren Grad von Einfachheit anzunehmen geeignet ist, so bezieht sich doch die mathematische Behandlungsweise immer auf fertige und ideal ausgebildete Erzeugnisse der schaffenden Natur, ohne den Vorgang ihres Wirkens zu berühren. Es entbehrt damit die Krystallographie den mechanischen Charakter. Wie wenig unsere Vorstellung von der sogenannten Krystallisationskraft zur Klarheit gediehen ist, geht aus der geringen Zahl von Fällen hervor, welche die Möglichkeit der experimentellen Herrschaft über die Krystallisationserscheinungen beweisen. Es liegt zwischen der noch berechtigten Idee des Atoms oder Moleküls und der des fertigen Krystalls noch ein weites Forschungsgebiet, nämlich das des Werdens eines Krystalls aus einer Summe von Atomen oder Molekülen und das ist es, auf welches die in dieser Schrift niedergelegten Betrachtungen, Beobachtungen und Experimente gerichtet sind.

Es sind zwar manche Versuche gemacht worden, auf Grund geometrischer oder auch mechanischer Auffassungen der Molekularconstitution der Krystalle die Bildungsweise derselben sich vorstellbar zu machen. Diese Auffassungen sind im Wesentlichen Uebertragungen der einfachen geometrischen Grundverhältnisse der Krystallsysteme und ihrer Gestalten auf die geometrisch mögliche Anordnungsweise körperlicher Punkte im Raume und Interpretationen solcher Anordnungsweisen als nothwendige Gleichgewichtslagen. Als Repräsentanten der rein geometrischen Auffassungsweise sind Hauy, Bravais und Frankenheim zu bezeichnen, während die mechanische durch Dana und Chr. Wiener vertreten wird.

Die erste Abtheilung dieser Schrift bezieht sich auf die Ideen über Molekularconstitution von diesen Autoren. Ich habe auf diese näher eingehen zu müssen geglaubt, theils aus dem Grunde um ein Gesammtbild dieser Ideen zu entwerfen und das Gemeinsame wie das individuell Unterscheidende derselben mit grösserer Evidenz hervortreten zu lassen; theils aber auch aus dem Grunde, um das in der Litteratur zerstreute Material, auf welches in Berichten über diesen Gegenstand nur andeutungsweise eingegangen zu werden pflegt, da sie in der That als fundamentale Vorstellungen keines kurzen Auszuges fähig sind, auch für Diejenigen zugänglich zu machen, denen es ohne verhältnissmässig grossen Aufwand von Zeit und Geld nicht erreichbar ist.

Die Grundvorstellungen über Molekularconstitution der Krystalle lassen sich zwar auch bei anderen als den genannten Autoren wiederfinden. So erklärte schon Huygens die Struktur und Krystallform des isländischen Doppelspaths aus einer Aggregirung von Umdrehungsellipsoiden, in denen die längeren Axen zu den kurzen sich wie 1:8 verhalten, und einen ähnlichen Bau nahm er für den Quarz an, an welchem er, wiewohl in geringerem Grade als bei Doppelspath, ebenfalls die Eigenschaft der doppelten Strahlenbrechung wahrnahm. Ferner ist Cauchy (Mém. de l'Acad. 1850) bezüglich der Erklärung der Farbenzerstreuung und des Verhaltens des Lichtes in Krystallen von der Vorstellung ausgegangen, dass sich in diesen die Körpermoleküle als Eckpunkte kleiner congruenter rechtwinkliger Parallelepipede darstellen, und dass sie in ihrer den Krystall constituirenden Gesammtheit in Reihen geordnet sind, welche dreien rechtwinkligen Axen im Raume parallel laufen; dass ferner der Aether sich um die Atome dichter zusammendrängt als in den übrigen Theilen der Intermolekularräume und so periodisch wiederkehrende Dichtigkeitsunterschiede bedingt, eine allgemeine Vorstellung, deren Richtigkeit Fr. EISENLOHR (Pogg. Ann. CIX. 215) auf rechnendem Wege nachzuweisen versucht hat. Es war indessen, um den Raum dieser Schrift nicht über die Gebühr zu erweitern, nicht mein Ziel, den historischen Entwickelungsgang der Ideen, welche man über Molekularconstitution der Krystalle gehegt hat, bis in seine Wurzeln zu verfolgen, sondern nur diejenigen Abhandlungen zu benutzen, in welchen diese Verhältnisse zum Gegenstand des wissenschaftlichen Studiums gemacht worden sind. Aus demselben Grunde habe ich auch solche Schriften, welche die Krystallbildung vom naturphilosophischen Standpunkt aus zu erfassen sich bemühen, und den Molekülen oder Atomen Lebenskraft vindiciren, nicht in umfänglicher Weise für die mir gestellten Grenzen auswerthen können. Ich werde keinen Tadel deshalb zu fürchten haben, dass ich nicht auch die Constitution des chemischen Moleküls, oder die Zusammenhänge dieser mit der Krystallbildung in das Bereich der Betrachtungen gezogen habe; denn mit dieser Aufgabe beschäftigt sich ja eine grössere Zahl von theoretischen Chemikern, für deren Thätigkeit die krystallogenetischen Untersuchungen übrigens als wichtige Grundlagen angesehen werden müssen. Aus diesen Gründen konnte ich von den Abhandlungen Gaudins (Recherches sur les causes les plus intimes des formes cristallines. Compt. rend. XXV. 664. XXXIV. 168. XLV. 920 und 1087) und Delafosse's (ebendas. XXVI. 90) keinen Gebrauch machen. Dabei verschliesse ich mich nicht der Ueberzeugung, dass die Erkenntniss der Zusammenhänge von chemischen, physikalischen und morphologischen Eigenschaften der Körper im theoretisch-mechanischen Ausdruck ihre vollendetste Form annehmen wird, und schliesse mich gern der allgemeineren Bemerkung A. Schrauf's in seinem Lehrb. d. phys. Mineralogie p. 42 an: "Da es unzweifelhaft ist, dass alle physikalischen und morphologischen Eigenschaften nur eine Funktion der Materie sind, da sie nur mit ihr wechseln, so müssen beide gleichmässig aus Einer Anordnung der Moleküle erklärbar sein. Es ist daher nothwendig all' die Gesetze der wechselseitigen Beziehungen zwischen Materie, Form, Theilbarkeit, Dichte, optischen und magnetischen Verhältnissen zu kennen." Indessen ist es jedem Forscher auf diesem Gebiete klar, ein wie grosses Vacuum inductiver Thätigkeit unseren jetzigen Zustand krystallogenetischer Einsicht von diesem Ideale trennt. Einen Beitrag zur Ausfüllung dieses Vacuums zu liefern ist der zweite Theil dieser Schrift bestimmt. Der Gegenstand seiner Betrachtungen sind die unvollkommenen und gestörten Krystallbildungen. Wiewohl diese schon längst die Aufmerksamkeit der Mineralogen und Chemiker auf sich gezogen haben, so weist die Litteratur doch über sie entweder nur vereinzelte beschreibende Notizen oder das Bedürfniss nach eingehenderem Studium ihrer geometrischen Beschaffenheit und ihrer Entstehungsursachen nach, ohne dass das Verhältniss derselben zu den idealen Krystallgebilden in ein klares Licht gestellt Davon zeugen Bemerkungen, welche schon worden wäre. HAUSMANN in seinen Untersuchungen über die Formen der leblo-

sen Natur 1821. § 298, auch mein Bruder Wilhelm Knop im Journ. f. pr. Chem. XL. 90 und XLI. 81 und in neuerer Zeit FR. SCHARFF in seiner Schrift "Krystall und Pflanze" macht. Im zweiten Theile dieser Schrift habe ich versucht eine Reihe von Erfahrungen, welche ich im Verlaufe längerer Zeiträume zu machen Gelegenheit fand, zusammenzustellen und mit den herrschenden Theorien über Molekularconstitution der Krystalle in Verbindung zu bringen? Wenn anfänglich eine kleinere Zahl vereinzelter Thatsachen noch nicht bestimmend auf den Ideengang eines Forschers wirken kann und ihre Veröffentlichung in Gestalt einzelner Thatsachen unmotivirt erscheinen muss, so nimmt doch dieser Ideengang, wenn sich die Thatsachen häufen und wenn sie ihrem Gewichte nach geordnet werden, eine bestimmte Richtung und aussprechbare Form an. Ein so gewordener Gedanken ist es, welchen ich hier dem fachlichen Publicum darlege, und zwar mit der Absicht, dass es an der ferneren Ausbildung eines Gebietes zu arbeiten angeregt werde, welches die Thätigkeit eines einzelnen Forschers nicht zu gewältigen vermag. Bestärkt wurde ich in solcher Absicht durch die Erinnerung an eine Summe von Eindrücken, welche ich erhielt, als ich noch das Glück hatte, im chem. Laboratorium meines verehrten Lehrers, des Herrn Geh. Obermedicinalraths Wöhler in Göttingen arbeiten zu dürfen; denn die technischen und wissenschaftlichen Laboratorien sind die Fundstätten eines reichen Materials für krystallogenetische Studien.

Die Einseitigkeit, welche dieser Abhandlung vorgeworfen werden kann und welche darin besteht, dass fast nur das Wachsthum regulärer Krystalle berücksichtigt wurde, findet ihre Entschuldigung in der Erfahrung, dass unvollkommene Krystallisationsgebilde gerade im regulären System häufiger, in anderen Systemen seltener angetroffen werden. Ausserdem sind im regulären Systeme die Wachsthumsrichtungen durch ausgezeichnete, ihrer Lage nach leicht zu bestimmende Linien ausgedrückt, während in den anderen Systemen möglicherweise die Wachs-

thumsrichtungen theilweise durch besondere Winkelmessungen oder durch Rechnungen erst ausfindig gemacht werden müssen. Bei alle dem bleibt aber immer die Hauptsache die, dass man von Substanzen anderer Systeme die gestörten Wachsthumserscheinungen beobachten kann, dass man sie in Händen hat, um überhaupt Untersuchungen an ihnen anstellen zu können. Für diesen Zweck mag mir die bescheidene Bitte an die Fachgenossen um Mittheilung auf diesen Gegenstand bezüglicher Erscheinungen erlaubt sein.

Carlsruhe, den 12. Januar 1867.

### INHALT.

	eite
Erster Theil. Molekular constitution der Krystalle.	
1. Bergmann's und Hauy's geometrische Vorstellungen über den in-	_
neren Bau der Krystalle	3
2. Dana's mechanische Vorstellungen über die Constitution der Kry-	
stalle	5
3. Bravais-Frankenheim's geometrische Auffassung	9
4. Chr. Wieners mechanische Auffassung der Molekularconstitution	
krystallinischer Körper	18
5. Anordnung der Atome in den verschiedenen Krystallsystemen	31
Zweiter Theil. Wachsthum der Krystalle.	
1. Bezeichnung der Krystallaxen	43
2. Krystallisationsversuche mit Chlorkalium	46
3. Krystallisationsversuche mit Salmiak	57
4. Bedeutung der Krystallaxen	59
5. Veränderlichkeit der Wachsthumsrichtungen derselben Substanz	
unter veränderten Bedingungen	64
6. Vorkommen discontinuirlicher Wachsthumsformen an anderen,	
künstlich und natürlich krystallisirten Substanzen	67
7. Mischungen von Chlorkalium und Chlorammonium. Bedingte Iso-	٠.
morphie beider Körper	73
8. Zusammenhang zwischen Wachsthumsrichtungen und Spaltbarkeit	78
	89
9. Beziehungen zwischen Wachsthumsrichtungen und Zwillingsbildung	
Schlussbemerkungen	95

thumsrichtungen theilweise durch besondere Winkelmessunge oder durch Rechnungen erst ausfindig gemacht werden müssen Bei alle dem bleibt aber immer die Hauptsache die, dass mal von Substanzen anderer Systeme die gestörten Wachsthumserscheinungen beobachten kann, dass man sie in Händen hat, um überhaupt Untersuchungen an ihnen anstellen zu können. Für diesen Zweck mag mir die bescheidene Bitte an die Fachgenossen um Mittheilung auf diesen Gegenstand bezüglicher Erscheinungen erlaubt sein.

Carlsruhe, den 12. Januar 1867.

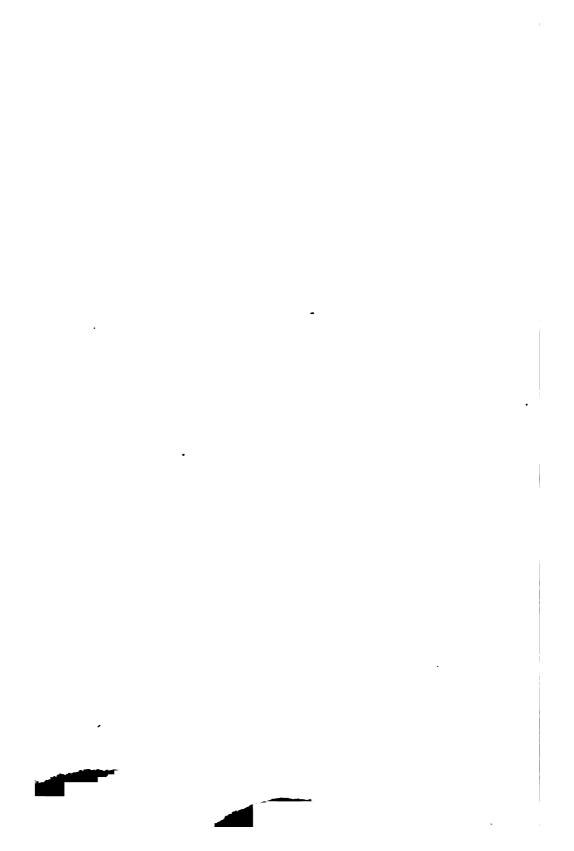


	a. i.e.e.	
-1.50		
	Erster Theil. M. 1811  1. Bergmann's unt financer of the stalls  2. Dana's normalism of the stalls  3. Brava's Franciscum of the stalls  4. Chr. Weiners is the stalls  5. Abstringen of the stalls  2. Krystallism of the stalls  4. Bergmann of the stalls  5. Verialism of the stalls  6. Verialism of the stalls	
	//	
	.mp.	1

, 

#### Erster Theil.

# Molekularconstitution der Krystalle.



#### Erster Theil.

# Molekularconstitution der Krystalle.

#### 1. Bergmann's und Hauy's geometrische Vorstellungen über den inneren Bau der Krystalle.

Torbern Olof Bergmann hatte zwar schon auf Grund der GAHN'schen Beobachtung, dass Kalkspathkrystalle rhomboëdrisch spaltbar sind, einen Zusammenhang zwischen der Spaltungsform und verschiedenen Krystallgestalten, so wie eine aus dem Aufbau dieser durch jene erzeugte innere Struktur ausgesprochen. Er zeigte, wie man sich durch Aufeinanderlagerung kleinerer Rhomboëder die für Kalkspath charakteristische Combination des hexagonalen Prisma's mit dem Rhomboëder, ferner aus dem krystallographischen Gleichgewicht beider Formen das Rhombendodekaëder und aus einer continuirlichen Abnahme der Anzahlen von aufgeschichteten Rhomboëdern das Skalenoëder gebildet vorstellen könnte. Indessen war es dem Scharfsinne Hauy's vorbehalten, die geometrischen Zusammenhänge zwischen Spaltungsformen und Krystallgestalten in grösserer Allgemeinheit zu erfassen und durch ausgedehntes Studium der bei den unorganischen Individuen wirklich vorkommenden Spaltbarkeiten eine Theorie des molekulären Baues der Krystalle zu begründen. HAUY dachte sich die Moleküle eines Krystalls als kleine ebenflächige Polyëder (molécules intégrantes) aus deren Aggregation zunächst ein mit der Spaltungsform übereinstimmender Krystallkern hervorgehe, welcher auch den einfacheren Formen oder Combinationen entspricht und welcher für dieselbe Substanz einen constanten Typus hat. Dieser Kern liegt allen abgeleiteten Formen eines Krystallsystems zu Grunde. Um die secundären Formen aus ihm zu erzeugen, sollen sich durch successive Auflagerung von lamellären Aggregaten jener integrirenden Moleküle und durch fortwährende Abnahme des Umfanges solcher lames de superposition pyramidale Ansätze ausbilden, welche entweder parallel den Kanten der Kernform (décroisement sur les bords) oder parallel den Diagonalen ihrer Flächen (décroisement sur les angles), oder endlich nach gewissen mittleren Richtungen zwischen jenen beiden Linien (décroisement intermédiaire) aufgerichtet sind. Indem die Massentheilchen unmerklich klein gedacht werden, nehmen die so entstandenen Pyramidenflächen den Charakter von Krystallflächen an.

Die Flächenlagen bestimmen sich nach dieser Vorstellungsweise durch Abnahme der Auflagerungslamellen um die Länge je eines Moleküls oder je mehrerer, oder auch so, dass die Abnahme zwar um eine Molekülreihe stattfindet, aber erst nach Auflagerung mehrerer gleich grosser Lamellen, oder allgemein der Art, dass mit einer Abnahme von m Reihen sich n Lamellen über einander gelagert haben. Die primitiven Moleküle Haur's sind: das Parallelepipedum, das Oktaëder in seinen verschiedenen Modalitäten, das Tetraëder, das regulär sechsseitige Prisma, das Rhombendodekaëder und das Bipyramidaldodekaëder.

HAUY'S Ansichten sind in allen historischen Einleitungen von krystallographischen Werken hinreichend ausführlich besprochen, um sie ihrem inneren Wesen nach als allgemein bekannt voraussetzen zu dürfen. Nachdem aber durch seine Theorie der exacte Thatbestand umfangreicher Forschungen dem wissenschaftlichen Publikum aufgeschlossen worden war, Hauy's Interpretation dieses Thatbestandes aber in ihren Consequenzen Widersprüche gegen neu entdeckte Thatsachen barg oder bekannte nicht mit in Betrachtung zog, musste selbstverständlich unter den Fachmännern der Drang erweckt werden, jene Theorie den Forderungen dieser Thatsachen entsprechend zu modificiren, oder ihr eine Entwickelung angedeihen zu lassen. So suchte der auch in Europa verehrte amerikanische Mineraloge James D. Dana nicht nur die Haux'sche Vorstellung von der polyedrischen Gestalt der primitiven Moleküle in die, schon von Huygens angedeutete, von ellipsoidischen Elementargestalten zu übersetzen, sondern auch der rein geometrischen Auffassung einen mechanischen Character zu ertheilen.

## 2. Dana's mechanische Vorstellungen über die Constitution der Krystalle.

(Americ Journ. of Science. 1836. XXX. 275. Syst. of Mineralogy. 4. ed. 144 ff.)

Gegen die Hauy'sche Vorstellung der Decrescenzen spricht nach Dana die Eigenschaft des regulären Oktaëders, nicht aus oktaëdrisch gestalteten primären Molekülen zusammengesetzt werden zu können, ohne tetraëdrisch gestaltete Zwischenräume zu lassen. Diese Schwierigkeit suchte zwar Hauy durch die Annahme von integrirenden Molekülen zu überwinden, welche jedoch die Unwahrscheinlichkeit, dass ein einfacher Krystall aus zweierlei Kernformen zusammengesetzt sei, in sich einschloss.

Wollaston (Philosoph. Transactions for 1813) führte alsdann den Begriff der sphärischen Moleküle in die Vorstellung von der atomistischen Constitution der Krystalle ein. Er dachte sich das reguläre Oktaëder in der Weise aus Kugeln aufgeschichtet, wie man aus Kanonenkugeln vierseitige Pyramiden vor den Arsenalen aufgebaut sieht. Ebenso das Rhomboëder: welches aus dem so constituirten Oktaëder durch gleichen Aufbau von zwei dreiseitigen Pyramiden auf zwei parallelen Oktaëderflächen hervorgehen kann. Den Würfel dachte er sich aus kleineren Würfeln zusammengesetzt, die aus je vier und vier übereinandergestellten Kugeln aufgebaut wären, in einer gegenseitigen Lage, welche Dana nicht für eine natürliche hält. Zur Erklärung der Rhomboëder mit verschiedenen Winkeln reicht aber die Annahme kugelförmiger Atome nicht aus, deswegen muss man für jene Formen wie für Prismen sphaeroidische Gestalten als die elementaren substituiren.

Gegen die sogenannten chemischen Theorien, welche für ein regelmässiges Aggregat sphaerischer oder sphaeroidischer Atome eine Form voraussetzen, die dem ganzen Krystall zukommt, wendet Dana ein, dass in den meisten Fällen die krystallinischen Moleküle eines Systems mit denen, welche einem anderen Systeme angehören, nicht zu solchen vereinbar seien, welche einem dritten Krystallsystem oder einem der beiden ersten Systeme angehören. Ein rhombisches Schwefelatom

könne sich z. B. nicht mit einem regulären Bleiatom zu einem regulären Bleiglanzatom aggregiren.

Auf Grund der Hauy'schen und Wollaston'schen Ideen von der molekulären Constitution der Krystalle sucht Dana theils eine Uebereinstimmung, theils eine weitere Ausbildung in der Weise herbeizuführen, dass er die Gestalt der Atome je nach Umständen und Bedürfniss sphärisch oder ellipsoidisch (zweiaxig und dreiaxig) annimmt, und diese Formen sich in Polyëdern eingeschrieben denkt, welche im Wesentlichen mit Hauy's primitiven Formen identisch sind.

Die ellipsoidische oder sphärische Form repräsentirt so die Gestalt der Atome, das umschriebene Polyëder aber im Hauy'schen Sinne die Symmetrie ihrer Aggregation.

Moleküle von solchen Eigenschaften sind nun der Sitz von Kräften. Wirken diese Kräfte vom Centrum des Moleküls aus nach allen Richtungen in gleicher Weise, so geht aus den Anziehungen derselben eine sphärische Gestalt als Gleichgewichtsform hervor, wie bei Flüssigkeitstropfen; wenn aber die Anziehungen der Atome nur nach einer Richtung stattfänden, so entstände nur eine lineare Aggregation; nach zwei Richtungen, eine flächenartig ausgebreitete; nach dreien aber ein Körper, welcher bei gleichmässiger Anziehung ein Würfel wäre. Die Anziehungsrichtungen sind die Krystallaxen, und ihre Extreme die Pole, welche sich wie bei einem Magneten in ihren entgegengesetzten Richtungen wie positive und negative verhalten. Die Anziehungskräfte der Atome denkt sich Dana nicht auf die Pole der Axen beschränkt, sondern nur als maximale in der Axenrichtung und als minimale in den zu ihr normalen Richtungen.

Im Würfel wirken drei rechtwinklig im Raume sich schneidende krystallogenetische Axen, und deshalb ist die Atomform desselben eine Kugel. Im quadratischen Prisma sind zwei rechtwinklige Axenrichtungen gleich, die dritte rechtwinklige ungleich, die Atomform demgemäss ein Umdrehungsellipsoid; dem rectangulären Prisma liegt als Atomform nach denselben Analogien ein dreiaxiges Ellipsoid zu Grunde, dessen conjugirte Axen die Anziehungsrichtungen darstellen. Im rhombischen Prisma ist zwar dasselbe Ellipsoid vorauszusetzen, aber dessen Pole werden theils

durch zwei gleiche conjugirte Durchmesser<sup>1</sup> gebildet, (wie das in den beiden folgenden Figuren im Schnitt dargestellt ist), und durch

eine Axe des Ellipsoids. Das gerade rhomboidische Prisma hat bei einer verticalen Ellipsoidenaxe zwei horizontale



ungleiche conjugirte Durchmesser zu Nebenaxen. Schiefe Prismen, als primitive Formen, können entweder schiefe rhombische, oder schiefe rhombidische sein. In beiden Fällen sind die Prismenaxen keine Axen des Ellipsoids, sondern conjugirte Durchmesser, und zwar so, dass im ersteren Falle beide gleich, im zweiten alle ungleich sind. Das Rhomboëder, als primitive Form, lässt sich auf drei gleiche und gleichgeneigte Axen reduciren, welche die Mittelpunkte seiner parallelen Flächen miteinander verbinden. Das Atom des Rhomboëders ist daher ein Umdrehungsellipsoid mit drei gleichen conjugirten Durchmessern als krystallogenetischen Axen.

Die Polarität der krystallogenetischen Axen findet Dana durch das pyroëlektrische Verhalten des rhomboëdrischen Turmalins, dessen drei positive Axenpole nach oben, und dessen drei negative nach unten, oder umgekehrt gerichtet sind, bestätigt. Es müssen deshalb die gegenseitigen Anziehungen der Moleküle dem allgemeinen Gesetze, dass gleichnamige Pole sich abstossen, ungleichnamige sich anziehen, unterworfen sein. Anziehung findet bei den entgegengesetzten Polen derselben Axe angehöriger Atome statt, aber nicht unter denen verschiedener

Axen, wenn sie ungleichartig sind; die Folge davon ist dann entweder die parallele Stellung der Atome innerhalb eines und desselben Krystalls, wie es die nebenstehende Figur versinnlicht,

¹ Unter Durchmessern einer Ellipse versteht man diejenigen geraden Linien, welche ein paralleles Sehnensystem halbiren; ab und a'b' beist. Fig. sind Durchmesser der Ellipse; aber beide halbiren die gegenseitig parallelen Sehnensysteme und deshalb nennt man beide Durchmesser conjugirte Wenn man sich die Ellipse als Schnitt eines Ellipsoides nach je zwei Axenrichtungen denkt, so ist die Lage der conjugirten Durchmesser im Ellipsoid leicht vorstellbar. In den beist. Fig. sind die conjugirten Durchmesser von ungleicher und von gleicher Länge dargestellt.





oder eine je nach Umständen so gewendete, dass daraus Zwillingsbildungen hervorgehen, welche Dana eingehend behandelt.

Was die Art der Bildung secundärer Formen mit einfachen rationalen Ableitungszahlen anbetrifft, so stellt Dana sich diese in der Weise vor, dass die axialen Anziehungen der Atome in einfachen, rationalen Verhältnissen an Intensität abnehmen.

Wenn ein Würfel wächst, so zieht ein centrales Molekül in einer Fläche z.B. A vermöge seiner Polarität die vier Moleküle

B an, diese aber alsdann die Moleküle b, um die Würfelfläche zu vervollständigen; alsdann zieht jedes Molekül B und b ein Molekül C an und die Moleküle C sich gegenseitig, und so wächst jede Würfelfläche durch gleichzeitige Anziehung der Moleküle im angegebenen Sinne quadratisch fort und der Körper selbst würfelig.

Anders aber verhält sich das Wachsthum, wenn die Molekularanziehungen nicht gleichzeitig stattfinden, sondern successive;

wenn z. B. A die Moleküle B zunächst anzieht, B aber nicht gleichzeitig ein b, sondern ein C, so dass mit jedem neu hinzutretenden Moleküle die Reihen um eins zurückbleiben oder das Wachsthum der Atomreihen um je eine Zeiteinheit differirt, so geht

daraus offenbar im Raume die Molekular-Ordnung des regulären Oktaëders hervor. Ebenso kann man sich vorstellen, dass gleichzeitig zwei Moleküle seitlich angezogen werden, während eins in terminaler Richtung sich anlegt, oder allgemein, dass während die Moleküle nach einer Richtung mit der Geschwindigkeit l anschiessen, sie nach den rechtwinklig dagegen gerichteten die Wachsthumsgeschwindigkeit n haben, oder nach drei Richtungen das Geschwindigkeitsverhältniss l:m:n. Da die Moleküle von gleichem Durchmesser a gedacht werden, so müssen also Flächen vom Parameterverhältnisse a:ma:na gebildet werden, worin m und n rationale Zahlen sind, weil sie nur das Verhältniss von Atomzahlen repräsentiren.

Die Ursachen der verschiedenen Wachsthumsgeschwindigkeit nach verschiedenen Richtungen secundärer Krystallformen sucht Dana darin, dass die Gesammtquantität der Kräftewirkungen eines Moleküls nach verschiedenen Richtungen in verschiedener Weise getheilt ist, was möglicherweise unter dem Einflusse benachbarter Moleküle geschehen könne; einzelne Kraftrichtungen sollen sich in der Art zerlegen können, dass daraus Combinationen resultiren.

Sowohl die Auffassung Hauy's als die von Dana setzt die Atome als in unmittelbarer Berührung stehend voraus. die Atome als an sich unveränderliche Körperelemente aufgefasst werden müssen, die aus Atomen zusammengesetzten Körper aber unter dem Einfluss von Wärme Volumenänderungen, d. h. Näherungen und Entfernungen der Atome wahrnehmen lassen, da ferner die optischen Eigenschaften die Gegenwart eines materiellen Mediums, nämlich des Lichtäthers innerhalb des Körpers voraussetzen, so leiden diese Theorien an Mängeln, welche in den Auffassungen über Molekularconstitution der Krystalle von Bravais, Frankenheim und Wiener vermieden worden sind. Die Abhandlung Bravais', Rapport sur un Mémoire relatif à certains systèmes ou assemblages de points matériels (Compt. rend. XXIX. Juli-Decbr. 1849) stimmt in ihren Grundprincipien fast genau mit Franken-HEIM'S Darstellung (in Pogg. Ann. XCVII. 337) überein. Es mag deshalb erlaubt sein, die Auffassung dieser beiden Gelehrten als Bravais-Frankenheim'sche Theorie zu bezeichnen, und sie, als wesentlich geometrisch gehalten, der Wiener'schen vorwaltend mechanisch erfassten vorauszuschicken und zu Grunde zu legen.

#### 3. Bravais-Frankenheim's geometrische Auffassung

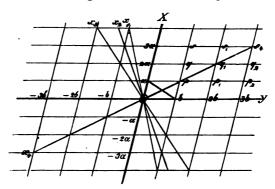
der Molekularstruktur von Krystallen beruht auf folgenden Grundsätzen:

1. Der physische Charakter eines Krystalls besteht darin, dass jeder endliche Theil, der von der Oberfläche so weit entfernt ist, dass der Einfluss derselben unberücksichtigt bleiben kann, dem andern gleicht, dass daher eine Kraft, die ein Theil des Krystalls übt, nicht abhängig ist von seiner Stellung, sondern ausschliesslich von der Richtung, in welcher die Kraft wirkt und mit dieser sich verändert.

- 2. Die Körper bestehen aus Molekülen, welche durch Zwischenräume getrennt sind, gegen deren Grösse die der Moleküle als verschwindend klein betrachtet wird. Ob die Moleküle als Punkte anzusehen sind, oder als Körper von endlicher Ausdehnung; ob sie als einfache Elementargebilde oder als Gruppen derselben aufgefasst werden, ist gleichgültig.
- 3. Die Moleküle sind der Sitz von Kräften, die sich durch Intensität und Richtung unterscheiden. In einem homogenen Körper sind die Moleküle alle gleich und im krystallisirten auch parallel gelagert, so dass die Kräfte in parallelen Richtungen einander gleich sind. Alle parallelen, die Moleküle verbindenden Geraden treffen die Moleküle in gleichen Abständen.

Diesen Grundsätzen gemäss entwickelt Frankenheim die Anordnung der Moleküle eines Krystalls sowohl in einer durch diesen gelegten Ebene, als auch im Raume.

a. Die Moleküle in der Ebene. Eine gerade Linie, welche zwei Moleküle verbindet und bis an die Grenze des Krystalls verlängert gedacht wird, sei die Molekularlinie. Drei Moleküle bestimmen die Lage einer Ebene, innerhalb welcher die Moleküle in der Weise netzartig vertheilt sind, dass sie auf jeder Molekularlinie in ihr gleiche Intervalle zeigen. Wählt man



in einer solchen Molekular-Ebene zwei sich schneidende Molekularlinien als ein Axensystem  $(X, \Psi)$ , auf welches die Lage der Mo-

leküle bezogen wird, und seien ihre Intervalle in der Richtung der einen Axe = a, in der Richtung der andern = b, so sind die Coordinaten aller Moleküle durch l a und m b ausdrückbar, wenn l und m rationale Zahlen sind. Da die Intervalle a unter sich gleich sind, eben so die durch b bezeichneten, so genügt für die Bezeichnung der Lage eines Moleküls die Angabe der rationalen Coëfficienten l und m. Demgemäss kann z. B. der Punkt a durch 10, b durch 01, p durch 11,  $p_1$  durch 12, q durch 21 u. s. f. ausgedrückt werden.

Ein in dieser Weise regelmässig angeordnetes Punktsystem gestattet übrigens eine unendliche Mannichfaltigkeit von Axenkreuzen, welche alle die Eigenschaften gemein haben, dass in dem aus den Intervallen a und b und dem Neigungswinkel p, den sie einschliessen, gebildeten Parallelogramm kein Punkt oder Molekül sich im Innern oder auf den Seiten der Figur befindet. So kann man für x die Linien  $x_1, x_2, x_3, x_4$  wählen und man erhält Axenkreuze, welche allen oben geforderten Bedingungen genügen. Unter dieser Mannichfaltigkeit von Systemen bei derselben Punktordnung giebt es eins, welches durch die kleinsten Intervalle von a und b ausgezeichnet ist, und in welchem der Winkel p am wenigsten von 90 p abweicht. Ein so aus p und p gebildetes Parallelogramm ist das Elementar-Parallelogramm. Ist in einem solchen p die den stumpfen Winkel theilende Diagonale, dann ist

$$d^2 = a^2 + b^2 - 2ab \cdot \cos \gamma$$
.

Der Voraussetzung nach, dass a und b die kleinsten Intervalle des Punktsystems sind und dass b>a, muss d stets grösser als b sein, es kann demnach das Kleinerwerden von d sich nur einer Grenze nähern, welche durch die Bedingung  $\cos\gamma=\frac{a}{2b}$  ausgedrückt wird, denn in diesem Falle wird d=b, und beide Linien indiciren eine gleiche Lagerung der Moleküle nach ihren Richtungen. Die Grenze für das Wachsen von d ist selbstverständlich durch  $\cos\gamma=0$  oder  $\gamma=90$ ° gegeben.

In einem Molekularsystem, in welchem a das kleinste, b das grössere und d dass grösseste Intervall des Elementarparallelogramms ist, kann der spitze Winkel  $\gamma$  nur innerhalb zweier Gren-

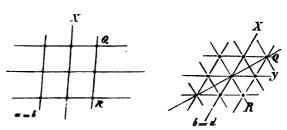
zen liegen, welche durch die Bedingungen  $\cos \gamma = \frac{a}{2b}$  und  $\gamma = 90^{\circ}$  bezeichnet sind.

Für verschiedene Verhältnisse von a:b erhält man folgende untere Grenzwerthe von  $\gamma$ .

$$\begin{array}{lll} a:b=1,0,\ \gamma=60^{\circ}\ 0' & a:b=0,5,\ \gamma=75^{\circ}\ 33' \\ =0,9,\ \gamma=65^{\circ}\ 15' & =0,4,\ \gamma=78^{\circ}\ 28' \\ =0,8,\ \gamma=66^{\circ}\ 25' & =0,3,\ \gamma=81^{\circ}\ 23' \\ =0,7,\ \gamma=69^{\circ}\ 31' & =0,2,\ \gamma=84^{\circ}\ 16' \\ =0,6,\ \gamma=72^{\circ}\ 43' & =0,1,\ \gamma=87^{\circ}\ 8' \end{array}$$

Je kleiner also das Verhältniss von a:b ist, desto enger ist auch die Grenze, innerhalb welcher der Winkel  $\gamma$  unter den gemachten Voraussetzungen sshwanken kann. Für a=b liegt  $\gamma$  zwischen 60° und 90°. Kleiner als 60° ist der Winkel  $\gamma$  nicht denkbar, weil sonst d kleiner als b wird und das Parallelogramm aufhört ein elementares zu sein.

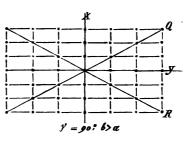
Für die Congruenz zweier Molekularlinien in der Ebene reicht es hin, dass sie gleiche Intervalle haben. Congruenz für die Molekularlinien tritt also ein, wenn a=b, oder wenn b=d wird. Die Elementar-Parallelogramme werden Rhomben, wenn  $\gamma$  kein Winkel von 90° ist; ausserdem werden bei rectangulärer Anordnung der Moleküle diejenigen Molekularlinien congruent, welche als Diagonalen von Rechtecken erscheinen.



In allen diesen Fällen lässt sich das Punktsystem auf zweierlei Axenkreuze zurückführen; in den ersten beiden Fällen auf congruente und schiefwinklige X, Y. oder auf nichtcongruente, rechtwinklige Q, R. Im dritten Falle auf nichtcongruente, rechtwinklige X, Y oder auf congruente schiefwinklige Q, R. Diese beiden Arten von Axenkreuzen sind wesentlich dadurch

verschieden, dass diejenigen, welche durch die kleinsten Molekular-Intervalle gelegt sind, wie X, Y, ganzzahlige Coordinaten aller Moleküle bedingen; wie z. B.:

01, 11, 11, 12, 12, u. s. f.
Diese Anordnung nennt
Frankenheim die normale.



Im anderen Falle aber, wo die Lage der Moleküle auf die Diagonalaxen QR bezogen werden, sind die Coordinaten nicht mehr ganzzahlig, sondern theilweise gebrochen, so dass auf einander folgende Moleküle durch die Coordinaten

$$\frac{1}{2}$$
, 10, 01,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ , 21, 12,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$  u. s. f.

und die der Molekularlinien, in derselben Reihenfolge durch

ausgedrückt werden. Diese Reihe ist eine normale.

Unter den Molekular-Anordnungen in der Ebene lassen sich im Ganzen fünf Hauptfälle unterscheiden. Diese sind die folgenden:

- 1. Es ist a = b und  $\gamma = 90^{\circ}$ , die quadratische,
- 2. es ist a < b,  $\gamma = 90^{\circ}$ , die rectanguläre,
- 3. es ist a = b = d,  $\gamma = 60^{\circ}$ , die hexagonale,
- 4. es ist a = b,  $\gamma < 90^{\circ}$ , die rhombische,
- 5. es ist a < b,  $\gamma < 90^{\circ}$ , die rhomboidische Anordnung.

Eine Anordnung, bei welcher 5, 7 oder mehr Molekularlinien congruent werden, ist unmöglich. Vier oder sechs können zwar congruent werden, aber alsdann bilden die dem Ausgangspunkt zunächst liegenden Moleküle kein regelmässiges Polygon mehr.

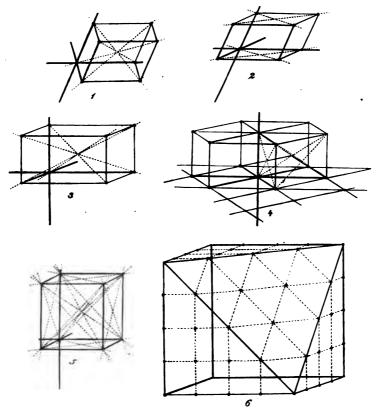
b. Im Raume wird die Lage des Moleküls durch drei Coordinaten la, mb, nc bestimmt, wobei a, b und c die Molekular-Intervalle und l, m, n rationale Zahlen bedeuten; vorausgesetzt, dass die Axen X, Y und Z selbst Molekularlinien sind. Ein Parallelepi-

ped, welches durch eine Gruppe der nächsten Moleküle bestimmt wird, heisse, nach Analogie der Verhältnisse in der Ebene, das Elementar-Parallelepiped, für dessen Winkel ähnliche Bedingungen gelten, als für das Parallelogramm, damit a, b und c kleinste Molekular-Intervalle bleiben.

Im Raume reicht es zur Congruenz nicht hin, dass die Intervalle gleich sind; im Allgemeinen sind hier die Linien symmetrisch gelegen, und Congruenz tritt nur bedingungsweise auf. Nach diesen Grundsätzen können die Moleküle im Raume nur sechs verschiedene Gruppirungsweisen annehmen, deren Elementarparallelepipede den Symmetrieverhältnissen der sechs Krystallsysteme entsprechen.

- 1. Eine Gruppirung, bei welcher keine Congruenz zweier Molekularlinien stattfindet, repräsentirt das triklinometrische Molekularsystem. Fig. 1.
- 2. Durch Congruenz zweier Molekularlinien entsteht das monoklinometrische Molekularsystem. Fig. 2.
- 3. Wo vier congruente Molekularlinien so liegen, dass die auf ihnen befindlichen nächsten Moleküle ein Rechteck bilden, sie selbst demnach als Diagonalen eines Rechtecks erscheinen, giebt es immer drei auf einander rechtwinklige Linien, die als Axen genommen werden können; diese entsprechen denen des isoklinischen (rhombischen) Systems. Fig. 3.
- 4. Wenn die Anzahl der congruenten Molekularlinien drei beträgt, so stehen die Moleküle in jeder durch sie bestimmten Ebene in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks. Die Anordnung ist daher hexagonal. Dasselbe findet statt, wenn sechs oder zwölf Molekularlinien einander der Art congruent sind, dass die dem Scheitel des Systems nächsten, auf jenen Linien liegenden Moleküle ein regelmässiges Sechseck, oder ein Sechs- oder Zwölfeck mit abwechselnd gleichen Seiten bilden. Fig. 4.
- 5. Wenn die auf vier congruenten Molekularlinien liegenden Moleküle ein Quadrat, oder die auf acht, ein Achteck mit abwechselnd gleichen Seiten bilden, so lässt sich das Molekularsystem auf drei rechtwinklige Axen reduciren, von

- denen zwei congruent sind. Tetragonales (quadratisches) System. Fig. 5.
- 6. Ist die Anordnung der Moleküle von der Art, dass das Molekularsystem auf drei congruente Axen zurückgeführt werden kann, und dass die, in einer rechtwinklig gegen diese Axen gelegten Ebene, also in einer Würfelfläche befindlichen Moleküle eine quadratische, gleichzeitig aber in einer oktaëdrisch liegenden Ebene eine hexagonale Gruppirung haben, so ist eine solche Anordnung die reguläre. In diesem Systeme sind 24 Molekularlinien con-



gruent. (Nämlich diejenigen, welche wie die Kanten eines Kubo-Oktaëders liegen.) Fig. 6.

Andere regelmässige Atomgruppirungen sind im Raume nicht möglich, insofern sie mit den Krystallisationen vereinbar sein sollen.

Um die Stellung der Moleküle innerhalb eines Molekularsystems beurtheilen zu können, bietet diejenige Methode viele Vortheile, nach welcher man sich die Moleküle einer, durch eine Ebene bezeichneten Schicht auf die parallele Ebene der nächsten Schicht orthographisch projicirt vorstellt; weil die relative Lage der projicirten Moleküle gegen die der Projectionsebene leicht höhere Grade von Symmetrie ins Auge fallen lässt. Solche höhere Grade von Symmetrie werden z. B. dadurch angezeigt, dass die Moleküle beider Ebenen in der Projection zusammenfallen (rectanguläre Stellung) oder dass die projicirten Moleküle in die Mittelpunkte der durch die Moleküle der Projectionsfläche bezeichneten Parallelogramme fallen (centrale Stellung) oder endlich dadurch, dass die ersteren Moleküle in die Mitten zweier paralleler Seiten dieser Parallelogramme fallen (laterale Stellung). Bezeichnet man also die Moleküle der Projectionsebene durch Punkte, die projicirten der Nachbarebene durch Ringe, so stellen sich bildlich die genannten drei Fälle folgendermassen dar:



Rectanguläre Stellung.

.

Centrale Stellung. Laterale Stellung.

Auf Grund dieser Projectionsmethode entwickelt nun Fran-Kenheim vierzehn von der Wahl der Axen unabhängige Molekularstellungen, von denen eine dem triklinometrischen, zwei dem monoklinometrischen, vier dem rhombischen, zwei dem quadratischen, zwei dem hexagonalen und drei dem regulären Systeme zukommen.

Setzt man die Richtigkeit des Satzes voraus: dass die krystal-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Unter höheren Symmetriegraden versteht Frankenheim offenbar diejenigen, welche eine grössere Zahl von Bedingungen zur Congruenz voraussetzen.

lographischen Systeme bezüglich ihres geometrischen Grundcharakters direct von der Beschaffenheit der Molekularsysteme abhängig erscheinen, so ist die Anschauung über den molekulären Bau der Krystalle die einfachste, dass in dem regulären, quadratischen und rhombischen Krystallsystem, so wie auch in der Hauptaxe des hexagonalen und in der orthodiagonalen des monoklinometrischen die Molekularaxen mit den krystallographischen zusammenfallen. Bei den schiefwinkligen Axen der klinometrischen Systeme und des hexagonalen ist aber diese Uebereinstimmung nicht ausgemacht, denn die Lage der Krystallflächen zu den Molekularebenen kann entweder so gedacht werden, dass sie von Molekularlinien abhängig erscheint, die den Krystallkanten oder von solchen, die den Flächennormalen parallel sind. ersten Eindrucke nach scheint die Annahme, dass die Krystallflächen den Molekularschichten parallel seien, die natürliche zu sein. Die Molekularlinien entsprechen dann den Krystallkanten und die mit den kleinsten Intervallen der Axen des Krystalls, auf welche sich die Flächen mit den einfachsten Parametercoëfficienten beziehen lassen. Die häufigsten Krystallflächen pflegen diejenigen zu sein, nach denen die Spaltbarkeit der Substanz stattfindet. Es sind die Flächen  $a: \infty b: \infty c$ ,  $\infty a: b: c$ , a: b: c u. a. wenn a, b und c die minimalen Molekulardistanzen bezeichnen.

Von nächst geringerer Häufigkeit aber sind Flächen:  $a:2b:\infty c$ , a:2b:c, a:2b:2c,  $a:3b:\infty c$  etc.; darauf aber müssten, wenn die Häufigkeit des Auftretens von Flächen an die geringere Complication des Parameterverhältnisses gebunden wäre, solche erscheinen, deren Coëfficienten aus 1, 2 und 3 zusammengesetzt sind. Eine Fläche mit dem Parameterverhältnisse a:2b:3c, oder die Coëfficienten beliebig vertauscht, scheint aber noch gar nicht beobachtet worden zu sein, statt ihrer erscheint die Fläche a: b:3c. Diese Erscheinung ist bei Annahme des Parallelismus der Molekularlinien mit den Kanten des Krystalls unerklärlich. Die Ausbildung des Krystalls erscheint aber am einfachsten, wenn man die Flächen-Normalen den Molekularlinien parallel annimmt.

## 4. Chr. Wiener's mechanische Auffassung der Molekularconstitution krystallinischer Körper.

Die fundamentalen Ansichten, welche WIENER¹ seiner Theorie über Molekularconstitution der Körper zu Grunde legt, lassen sich etwa in folgenden Sätzen zusammenfassen:

- Der Stoff oder die Materie ist entweder Körper oder Aether;
   Körper ist derjenige Stoff, dessen Theile sich gegenseitig anziehen, Aether derjenige, dessen Theile sich abstossen.
- 2) Körper- und Aethertheile, ebenso Aethertheile unter sich stossen sich gegenseitig ab, und zwar mit einer Kraft, welche umgekehrt proportional nicht dem Quadrate, sondern einer höheren Potenz der Entfernung ist. Diese Annahmen motivirt Wiener sehr eingehend.
- 3) Gleiche Massen derselben Stoffarten wirken in gleichen Abständen mit gleichen Kräften auf einander.
- 4) Der körperliche Stoff besteht aus Atomen, welche im Allgemeinen nach verschiedenen Richtungen mit quantitativ verschiedenen Kräften wirken. Die Verschiedenheit dieser Kräftewirkungen hat ihren Grund in der Abweichung der Atomgestalt von der Kugelform.
- 5) Der Aether besteht aus unter einander gleichen, unveränderlichen Theilchen oder Atomen, welche aber von viel geringerer Ausdelinung und Masse als die Körperatome sind. Ueber ihre Gestalt und gegenseitige Entfernung sich Vorstellungen zu machen, liegt kein Grund vor.

Denkt man sich nun zunächst den Aether als ein Medium, welches den Weltraum im Gleichgewichtszustande und desshalb mit gleichförmiger Dichte erfüllt; und ferner an irgend einen Ort des so beschaffenen Raumes ein einzelnes Körperatom gesetzt, so wird an diesem Ort der Gleichgewichtszustand des Aethers momentan gestört, um allmälig bei einer neuen Lagerung wieder ein-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die Grundzüge der Weltordnung, Leipzig und Heidelberg, Winterscher Verlag. 1863.

zutreten. Die Art des neuen Gleichgewichtszustandes wird bedingt durch das Verhältniss der Abstossungskräfte der Aethertheilchen unter sich und gegen das Körperatom. Unter der Voraussetzung nun, dass das Körperatom stärker als der von ihm verdrängte Aether den umgebenden abstösst, muss dieser zurückweichen und gegen das Körper-Atom zu eine Grenzfläche bilden, welche dadurch ausgezeichnet ist, dass die in ihr liegenden Aetheratome nicht in Contact mit jenem stehen. Ausserhalb dieser Grenzfläche muss die Dichtigkeit des Aethers continuirlich wachsen und allmälig in die übergehen, welche er im Weltraume besitzt. Das Gesetz dieser Dichtigkeitsänderung ist abhängig von demjenigen, nach welchem die Kräfte, mit denen Körperstoff und Aether auf einander wirken, mit wachsendem Abstande sich vermindern.

Mag nun das Körperatom irgend welche Gestalt haben, jedenfalls wird die Grenzfläche des Aethers gegen dieses Atom eine ihm genäherte Gestalt annehmen müssen; ebenso wird man um diese Grenzfläche sich Flächen gleicher Dichtigkeit des Aethers concentrisch construirt denken, in der Art, dass sie in ihrer Gestalt sich einerseits der jener Grenzfläche, andererseits der Kugelgestalt nähern. Eine solche relative Lage des Aethers und eines Körperatoms repräsentirt den neuen Gleichgewichtszustand.

Treten unter übrigens gleichen Bedingungen zwei Körperatome in Wechselwirkung, so werden sich ihre gegen den Aether gerichteten abstossenden Kräfte auf den zugewandten Seiten schwächen, auf den abgewandten unterstützen müssen. Zwischen beiden Atomen tritt in Folge dessen Verdichtung, nach aussen dagegen Verdünnung des Aethers ein, und die ein Atom umgebende Fläche gleicher Dichte des Aethers nimmt eine ellipsoidenartige Gestalt an, in deren dem anderen Atome zugewandten Brennpunkte sich das Körperatom befindet. Die den beiden Atomen gemeinsamen Flächen gleicher Dichte müssen dann eine dem Zwischenraum beider entsprechende Einschnürung zeigen, welche allmälig sich verflachend in gemeinsame Ellipsoide und nach dem Unendlichen hin in Kugelflächen verlaufen.

Die nähere Gestalt dieser Flächen aber ist abhängig von dem Gesetze, welches zwischen der Grösse der Kraft, mit der zwei Atome auf einander wirken, und dem Abstande der Atome besteht. Dieses Gesetz, ohne dass es bestimmt formulirbar wäre, muss jedenfalls von der Art sein, dass es zur Erklärung von Erscheinungen eine Verdichtung des Aethers zwischen den Körperatomen zulässt. Für diesen Zweck ist die Annahme erforderlich, dass die abstossende Kraft der Aetheratome unter sich in höherem Maasse des Abstandes abnimmt, als die der Körperatome gegen den Aether. Die Verdichtung des Aethers zwischen den Atomen ist die Ursache, dass die Körperatome in Abständen auseinandergehalten werden.

In ähnlicher Weise, wie beim Zusammentreten zweier Körperatome ändern sich auch die Flächen gleicher Aetherdichte, wenn viele Atome zu einem Körper zusammentreten. Die inneren, von Atomen ihrer Art vollständig umgebenen Körperatome, sind von Aethermassen umschlossen, deren Flächen gleicher Dichte, wegen der allseitigen Abstossungen wieder kugelartig geworden sind, während solche nur bei den äusseren Grenzatomen eine ellipsoidenartige Gestalt und nach aussen gerichtete Aetherverdünnungen bilden. Die Intermolekularräume besitzen demnach um ihren Mittelpunkt Orte grössester Aetherdichte.

Was nun die Anziehungskräfte der Körperatome anbetrifft, so ist der einfachste Fall der, dass man zwei solcher Atome ihren gegenseitigen Beziehungen nach prüft. Auf jedes unendlich kleine Theilchen eines Atoms wirken von jedem Theilchen des anderen Kräfte, die man sich zu einer Mittelkraft vereinigt vorstellen kann. Eine solche Mittelkraft wirkt auf jedes Theilchen des anderen Atoms. Die Summe dieser unendlich vielen Mittelkräfte kann man aber zurückführen 1. auf eine einzige durch den Schwerpunkt des Atoms gehende Kraft, welche eine fortschreitende Bewegung hervorzubringen strebt, und 2. auf ein Kräftepaar, welches eine Drehung des Atoms um eine durch seinen Schwerpunkt gehende Axe verursacht.

Die Anziehungskräfte zweier gleichartiger Atome ergeben sich als gleich, parallel und entgegengesetzt gerichtet, weil jede die mittlere von einer zweifachen Gruppe unendlich vieler, paarweise an beiden Atomen einander gleicher und paralleler, unverändert an einen Angriffspunkt versetzter Einzelkräfte ist. Allgemein genommen ist es gar nicht nothwendig, dass die resultirenden

Anziehungskräfte in die Richtung einer die Schwerpunkte beider Atome verbindenden Geraden fallen.

Auf jedes Körperatom wirkt aber, ausser dem anderen noch der ganze umgebende Aether. Die Summe der Abstossungskräfte der Atome dieses Aethers kann man sich aber wiederum in eine durch den Schwerpunkt des Körperatoms gehende fortbewegende Kraft und in ein Kräftepaar vereinigt denken, welches das Atom um eine durch den Schwerpunkt gehende Axe zu drehen strebt, und es muss vorausgesetzt werden, dass die nicht näher bestimmbaren, zwischen Aether und Körperatom wirksamen Kräfte so beschaffen sind, dass sie die Körperatome von einander zu entfernen vermögen. Bezeichnet man die anziehenden Kräfteresultanten zweier Körperatome mit A und A', die auf beide wirkenden abstossenden des Aethers mit Z und Z', so muss, für die Bedingung des Gleichgewichts Z und Z' gleich und entgegengesetzt mit A und A' sein. Diese Kräfte müssen also auch untereinander gleich, parallel und entgegengesetzt sein, während die drehenden Kräftepaare jedes Atoms sich aufheben. Bei mangelndem Gleichgewicht sind im Allgemeinen Z und Z' nicht gleich, parallel und entgegengesetzt, und die Kraft, welche ein Körperatom fortbewegt ist die resultirende von A und Z. Nennt man diese resultirende M, so ist für den einfachen Fall dass Z und A in der Verbindungslinie der Schwerpunkte wirken, M=A-Z. Dieses M kann nun im Allgemeinen die mannichfaltigsten Werthe annehmen, so dass es seiner Richtung und Grösse nach als eine sehr verwickelte Funktion vom Abstande der Atome und ihrer gegenseitigen Lage, sowie von der Anordnung des Aethers und deren Aenderung aufzufassen ist. Die Behauptung, dass die Anziehungen der Körperatome umgekehrt proportionaleiner höheren Potenz als der zweiten wirken, muss daher als eine nicht begründete erscheinen, da man aus Beobachtungen nur Aenderungen von M, nicht aber von A allein, zur Wahrnehmung bringen kann. Ebenso wie A und Z zu einer Resultirenden sich zusammensetzen, kann man sich auch die drehenden Kräftepaare der Atome einer Resultirenden vereinigt vorstellen. Bei mangelndem Gleichgewichte wird so die Gesammtheit aller auf die Körperatome wirkenden Kräfte eine durch M bewirkte fortschreitende Bewegung und eine solche, welche die Atome um eine durch ihren Schwerpunkt gelegte Axe dreht, zur Folge haben.

Ein Körper, dessen atomistische Gruppirung regelmässig, d. h. in welchem für jedes, einem Atom gegenüberstehende zweite Atom, ein drittes in gleichem Abstande und in entgegengesetzter Richtung vorhanden ist; ein Körper also, der in dieser Weise aus vielen Atomen zusammengesetzt ist, repräsentirt alle anziehenden, abstossenden und drehenden Kräfte im Gleichgewicht. der raschen Abnahme der Kräftewirkungen mit wachsender Entfernung muss innerhalb des Körpers die Anziehung der nächsten Atome die der entfernteren in hohem Grade überwiegen, so dass sich die Anziehungen selbst an einem Atome, das nicht in der Mitte steht, wenn es sich nur nicht sehr nahe an der Oberfläche befindet, vollständig das Gleichgewicht halten. Anders verhält es sich dagegen bei Atomen welche in oder nahe an der Oberfläche des Körpers liegen. Hier müssen die Atome überwiegend nach innen hinzu angezogen werden und die Resultirende der anziehenden Kräfte wächst mit der Annäherung an die Oberfläche. Damit aber Gleichgewicht hergestellt werde, muss auch gleichzeitig eine jenen Anziehungen entsprechende, gleiche und entgegengesetzte, also nach aussen gerichtete Abstossung durch den Aether auftreten. Denkt man sich eine von der Oberfläche nach dem Inneren des Körpers gerichtete Atomreihe, so existirt zwischen dem äussersten und dem zweiten Atom ein Ort, an welchem sich die abstossenden Kräfte der Atome gegen den Aether das Gleichgewicht halten. Dieser Ort kann, weil von innen eine grössere Atomzahl, als von aussen her wirksam ist, nicht die Mitte des Atomabstandes sein, sondern muss dem äusseren Atom näher. als dem zweiten sein. Dasselbe wiederholt sich in geringerem Maasse zwischen dem zweiten und dritten, dritten und vierten Atom u. s. f.

Da aber diese Oerter des Gleichgewichtes der abstossenden Kräfte zwischen Aether und Körperatomen die der grössesten Dichtigkeit des Aethers sind, so werden von der Oberfläche eines Körpers aus die Oerter grössester Aetherdichte anfangs näher nach der Oberfläche hin gerückt sein, bis in geringer Tiefe unter der Oberfläche solche allmälig in die Mitten der Atomabstände

rücken. Daher kommt es nun, dass jedes Körperatom in der Nähe der Oberfläche die Stelle des dichtesten Aethers nach innen hin näher, nach aussen hin gleichzeitig ferner als den halben Abstand zweier Atome gestellt hat und dass die Mittelkraft Z des überwiegend nach aussen liegenden dichtesten Aethers und die des gesammten Aethers auch überwiegend nach aussen gerichtet ist. Sie kann daher die nach innen gerichtete Kraft A bei einer gewissen Lagerung gerade aufheben und diese Lagerung tritt beim Gleichgewicht ein. Ob in diesem Zustande die Abstände der Atome, und mit diesen die Aetherdichten selbst sich ändern, ist nicht a priori zu entscheiden.

Die bisherigen Betrachtungen hatten im Wesentlichen nur Bezug auf die allgemeine innere atomistische Constitution eines Körpers, wobei die Atome als einfache vorausgesetzt wurden. Sie folgen so aus den Betrachtungen über die Grundeigenschaften des Stoffes. Wenn aber dabei öfters von Gleichgewichtslagen der Atome die Rede war, so ist damit nicht behauptet worden, dass nur eine einzige Gleichgewichtslage der Atome möglich wäre; im Gegentheil können dieselben Atome verschiedene Gleichgewichtslagen annehmen, in demselben Körper sogar aus einer Gleichgewichtslage unter Umständen in andere übergehen. man von den die Atome drehenden Kräften und von dem nicht vollständigen Zusammenfallen von A und Z, so ist nach den bisherigen Erörterungen die Resultirende der die Körperatome bewegenden Kräfte M = A - Z. Gleichgewicht tritt ein, wenn A = Z wird. Stellt man sich zunächst weit auseinander liegende Körperatome vor, so kann die Veränderung in der Anordnung der Aetheratome, welche sich um die Körperatome lagern, nur sehr gering sein, weil die vielen in der Nähe dieses Atoms liegenden Aetheratome ihre gegenseitige Lage viel kräftiger bedingen.

Daher ist auch die von der sehr wenig veränderten Anordnung herrührende Kraft Z noch um so kleiner. Die Anziehung A der Körperatome überwiegt in Folge dessen die Abstossung und die Körperatome nähern sich, bis A = Z geworden und das Gleichgewicht zwischen anziehenden und abstossenden Kräften eingetreten ist.

Dieser erste Gleichgewichtszustand ist nun nach Wiener's

Auffassung derjenige, welcher den gasförmigen Zustand der Körper charakterisirt. Er ist ein Zustand stabilen Gleichgewichtes, und mithin von der Eigenschaft, dass durch eine Veränderung des Abstandes der Atome Kräfte auftreten, welche den früheren Abstand wieder herzustellen suchen.

· Bei fernerer Annäherung der Körperatome können nun aber sowohl die Flächen gleicher Aetherdichte, als auch die Anordnung der Aetheratome so mannichfaltig und complicirt werden, dass man a priori nichts bestimmtes darüber aussagen kann. Indessen ist es Thatsache, dass in festen Körpern die Atome bei grösserer Annäherung wiederum eine stabile Gleichgewichtslage einnehmen. Wiener stellt sich die Möglichkeit mehrerer atomistischer Gleichgewichtslagen in folgender Weise vor: Jeder Uebergang aus einer stabilen in eine andere stabile Gleichgewichtslage erfolgt mit Durchschreitung einer labilen. Von der stabilen Gleichgewichtslage in gasförmigen Körpern ausgehend nähern sich die Körperatome, indem anfangs Z rascher wächst als A, es muss aber darauf die Wachsthumsgeschwindigkeit von A überwiegen, so dass bei einer gewissen Annäherung A = Z geworden ist; dann befinden sich die Atome in einer labilen Gleichgewichtslage, weil bei fernerer Näherung oder Entfernung der Atome Z kleiner oder grösser als A wird; wenn bei fernerer Annäherung Z wieder rascher wächst, so kann von Neuem eine Gleichgewichtslage eintreten und zwar eine stabile und diese soll die der Atome in festen Körpern sein.

Bei nochmaliger Annäherung aber entsteht nach Durchlaufung einer labilen Gleichgewichtslage endlich der Gleichgewichtszustand des Moleküls, oder der chemischen Verbindung.

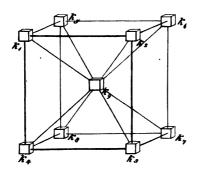
Den flüssigen Aggregatzustand leitet Wiener aus der Gleichgewichtslage der Atome in festen Körpern in der Weise ab, dass er die latente Wärme zur Vermehrung der lebendigen Kraft schwingender Atome verwendet annimmt und in festen Körpern die Schwingungen der Körpermoleküle entgegengesetzt, in flüssigen dagegen gleichgerichtet mit denen der Aetheratome voraussetzt. Es ergiebt sich dadurch die Möglichkeit einer Zunahme von lebendiger Kraft ohne Zunahme von Volum und Temperatur, und die Verschiebbarkeit der Theilchen in der Flüssigkeit erklärt sich

dann durch eine beständige Verschiebung derselben gegeneinander.

Wenn bisher die anziehenden und abstossenden Kräfte A und Z, welche eine nähernde und entfernende Wirkung auf die Körpermoleküle ausübten und bedingungsweise Gleichgewicht herstellten, behandelt wurden, so geschah das mit dem Vorbehalt, dass für das vollkommene molekuläre Gleichgewicht auch die, das Atom drehenden Kräftepaare ihre Berücksichtigung finden würden. Diese Kräftepaare erzeugen so lange eine Drehung, bis ihr Moment = o geworden ist, oder mit anderen Worten, bis die beiden Kräfte des Paares in eine Linie zusammengefallen sind und sich aufgehoben haben. Eine solche drehende Molekularbewegung zur Gleichgewichtslage bedingt somit bestimmte Stellungen je zweier oder mehrerer Atome gegen die Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte.

Je nach der Gestalt und der ursprünglichen gegenseitigen Lage sind aber mehrere Gleichgewichtslagen derselben Atome oder Moleküle möglich. So ist es denkbar, dass zwei würfelförmige Atome unter Umständen im Gleichgewicht stehen, wenn ihre Diagonalen (die zwei Gegen-Ecken verbindende Gerade), unter anderen Umständen aber, wenn die, die Mittelpunkte der Gegenflächen oder der Gegenkanten verbindenden Geraden in eine Linie fallen. Ein tafelförmiger Körper schwimmt z. B. auf einem Flüssigkeitsspiegel so, dass seine grösseste Fläche dem Spiegel parallel ist; er befindet sich so im Gleichgewicht. Ein Würfel aber schwimmt in der Weise, dass eine Ecke den tiefsten Punkt unter. dem Spiegel einnimmt, und eine Diagonale lothrecht steht, also keine Würfelfläche dem Wasserspiegel parallel ist. nun übrigens auch für die Atome oder Moleküle ihre speciellen Lagen stabilen Gleichgewichtes unentschieden, so ist doch jede Stellung, bei welcher die Atome symmetrisch gegen die Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte stehen, eine Gleichgewichtslage, entweder ein stabile oder labile.

Beim Zusammentritt von mehr als zwei Atomen in feste Gleichgewichtslage kann möglicherweisse die gegenseitige Stellung derselben anders sein, als wenn nur zwei zu einander in Beziehung treten, es kann aber auch die Stellung dieser ungeändert bleiben, jedenfalls aber können durch die Vielheit von Atomen noch andere Reihen neuer gegenseitiger einfacher Stellungen zum Vorschein kommen. Denkt man sich z. B. wie in folg. Fig. die diagonale Stellung von würfelförmigen Atomen in der Art wieder-



holt, dass auf den vier Diagonalen des Atoms  $K_9$  sich andere gleichgestaltete Atome in gleichen Abständen und mit ihm in paralleler Stellung befinden, wie  $K_1$ ,  $K_2$ ....  $K_8$ , so nehmen diese acht Atome die Ecken eines Würfels ein, in dessen Mittelpunkt sich  $K_9$  befindet. Nimmt man jedes neue Atom wieder als Mittelpunkt

einer gleichen Anordnung u. s. f., so erhält man je zwei Gruppen von Würfeln, von denen jede für sich den Raum ganz erfüllt und von denen die eine ihre Ecken in den Mitten der Würfel der anderen Gruppe hat. Bei einer solchen Gruppirung kann man wesentlich dreierlei Arten der näheren relativen Atomstellungen unterscheiden. Wird die Würfelkante (z. B.  $K_1$   $K_4$ ) = 1 gesetzt, so sind die kleinsten Abstände je zweier Atome die von  $K_9$  in diagonaler Richtung nach  $K_1 \ldots K_8$ , nämlich =  $\frac{1}{2} \sqrt[4]{3}$  = 0,9.

Die weiteren gegenseitigen Atomdistanzen würden die in der Richtung der Würfelkanten = 1 sein, und die weitesten diejenigen, welche durch die Diagonalen der Würfelflächen ausgedrückt sind, nämlich  $= \sqrt{2} = 1,4$ . In den ersten Distanzen hat jedes Atom 8, in den zweiten 6 und in den dritten 12 neue Atome um sich geordnet, welche beziehungsweise mit den Ecken, Flächen und Kanten gegeneinander gerichtet erscheinen. Geht man aber von diesen nächsten Atomgruppirungen zu entfernteren über, so sind die gegenseitigen Atomlagen nicht mehr ebenmässig in Bezug auf die Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte.

Von grossem Interesse ist nun die Art und Weise wie WIENER aus diesen näheren Atomgruppirungen die ferneren Anlagerungen entwickelt und auf diesem Wege zu Anschauungen gelangt, welche mit den, durch Beobachtung gewonnenen, an unvollkommenen Krystallgebilden realisirten, und im zweiten Theile dieser Schrift dargestellten Wachsthumsgesetzen regulärer Krystalle aufs vollkommenste übereinstimmen. Ich lasse hier Wieners eigene Worte folgen:

"Die regelmässig wiederkehrende Anordnung der Atome, von welcher wir so eben ein Beispiel betrachtet haben, bringt bei Entstehung eines Körpers eine regelmässige, ebenflächige Gestalt des-Gewisse Umstände selben, die sogenannte Krystallform hervor. bedingen die Richtung, in welcher sich die Atome bei ihrem Zusammentreten zu einem festen Körper aus einem flüssigen oder luftförmigen zuerst nähern. Zu diesen Umständen gehört nach dem wichtigsten — nämlich der Gestalt und Masse der Atome der Wärmegrad, ferner das Mittel, durch welches ein Körper flüssig war, ob durch Wärme allein, also durch Schmelzen, oder durch einen auflösenden Körper, endlich die Schnelligkeit der Wärmeabnahme oder der Verdunstung, durch welche das Ueberführen in den festen Zustand oder die Krystallbildung geschieht. Bleiben wir bei unserem Beispiel von den würfelförmigen Atomen. Wenn die Richtung der Annäherung die Diagonale ist, so wird ein Atom  $K_9$  (Fig. pag. 26) acht andere  $K_1 K_2 ... K_8$  um sich herum ins Gleichgewicht stellen, welche schon für sich die Ecken eines Würfels bilden. Stellen diese wieder gleichförmig schnell in der diagonalen Richtung und in derselben Entfernung Atome um sich herum, so bilden diese einen Würfel von der doppelten Seitengrösse des vorigen. Bei diesem steht dann nicht nur in den Ecken, sondern auch in der Mitte jeder Kante und jeder Fläche ein Atom, und im Inneren der erste kleinere Würfel. So wächst bei gleichen Verhältnissen auf allen Seiten der Körper zu einem immer grösseren Würfel. Anders ist es, wenn die Verhältnisse das erste Annähern zweier Atome in der Richtung senkrecht auf die Seitenflächen bedingen. Dann stellt zuerst ein Atom, z. B.  $K_3$  sechs andere Atome, von denen  $K_2$   $K_4$  und  $K_7$  verzeichnet sind seinen sechs Flächen gegenüber ins Gleichgewicht und diese bilden die sechs Ecken eines Achtflächners. Geht diese Bildung gleichmässig fort so ist die nächste Form ein Achtslächner von doppelt so grossen Maassen, welcher zugleich in der Mitte

jeder Kante ein Atom hat u. s. w. Zwischen der Bildung des ersten und zweiten Achtflächners können das Atom K, und die anderen sieben demselben entsprechenden, vor die Mitten der acht Flächen des Achtflächners treten, veranlasst bei K<sub>2</sub> durch die vereinten Kräfte der Atome  $K_2$ ,  $K_4$ ,  $K_7$  und des mittleren  $K_3$ . Die dann von den sechs und acht oder vierzehn um K3 getretenen Atomen gebildete Form ist aber der Rautenzwölfflächner oder das Rhombendodekaëder, in dessen vierzehn Ecken die Atome stehen. Das Dreieck K2 K3 K7 ist die Hälfte einer Raute, deren zwölf die Form einschliessen:  $K_2$   $K_7$  ist die Diagonale, in welcher rechts, ebenmässig mit  $K_9$ , ein Atom ein Eck bilden wird. Ein solcher Rautenzwölfflächner kann auch zwischen dem ersten und zweiten Würfel entstehen, indem sich zuerst vor die sechs Flächen desselben Atome stellen, von welchen jedes nach dem Gesetze der Bildung durch vier benachbarte Atome, z. B. durch  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_7$ ,  $K_6$ , zugleich an dieselbe Stelle gezogen wird. Kehren wir wieder zu dem zweiten Achtflächner von dem doppelten Maasse des ersten zurück', mag dieser nun mit oder ohne die Zwischenform eines Rautenzwölfflächners entstanden sein, so kann er in entsprechend doppelter Weise weiter wachsen. Herrscht das gerade Gegenüberstellen von Flächen der würfelförmigen Atome gegen Flächen ganz rein, so wird der nächste Achtflächner von dreifachem Maasse zehn Atome in der Fläche haben, neun im Umfange derselben und eins in der Mitte; dann bei vierfachem Maasse fünfzehn, bei fünffachem einundzwanzig u. s. w. Atome in der Fläche. Treten aber nach jeder Flächenbildung je dreien Atomen einer Fläche eines gegenüber, ebenso wie es nach dem ersten Achtflächner zur Bildung eines Rautenzwölfflächners stattfand, so sind die dadurch gebildeten Atomschichten zwar auch stets mit den Flächen des Achtflächners gleichlaufend, sie erzeugen aber keine scharfen Kanten; an der Stelle von ihnen befinden sich vielmehr abstumpfende Flächen, welche durch schmale, mit den Flächen des Zwölfflächners gleichlaufende Flächen gebildet werden, die verlängert einen solchen begrenzen. Diese Zwischenschichten enthalten, wie man sich leicht überzeugen kann, der Reihe nach 1, 3, 6, 10, 15 u. s. w. Atome. Die jedesmal zufolge des ersten Lagerungsgesetzes unmittelbar folgende Atomschicht

stellt dann die Kanten des Achtflächners wieder her, indem den augenblicklichen schwachen Abstumpfungen Atomreihen gegenübertreten. Treten aber auf die Flächen des Achtflächners nicht stets die ganze mögliche Menge von Atomen und auch nicht diejenigen über die erwähnten Abstumpfungen, so werden seine Kanten nicht scharf erhalten; die Dreiecke seiner Seitenflächen werden immer kleiner und der Achtflächner wird ganz in den Zwölfflächner übergehen. Dieser letztere kann sowohl nach dieser Entstehung als auch vom ersten vorhin dargestellten Anfange an, für sich allein weiter wachsen. Ganz ähnlich wie die Weiterbildung des Achtflächners kann man auch die des Würfels ausführen.

Wir haben somit eingehend die Bildung von drei Krystallformen, des Würfels, des Achtflächners und des Rautenzwölfflächners verfolgt. Wenn man in einem beliebigen derselben von dem in der Mitte befindlichen Atom ausgeht, um das sich andere zuerst anlegten, so findet man - vorausgesetzt, dass sich das Bildungsgesetz nicht geändert hat — dass nach den übereinstimmenden Richtungen in Bezug auf dieses Atom auch gleiche Formbildung stattfindet. Gehen wir z. B. in den Richtungen der Verbindungslinien der Mittelpunkte zweier gegenüberstehender Seitenflächen des würfelförmigen Atoms, also gleichlaufend mit dessen Kanten vorwärts, so kommen wir auf diesen Richtungslinien, deren drei vorhanden sind, bei dem entstehenden Würfel stets auf die Mitten seiner sechs Seitenflächen, bei dem Achtflächner auf seine sechs Ecken, bei dem Zwölfflächner ebenfalls auf sechs unter einander gleiche Ecken. Gleichlaufend mit diesen Richtungen sind auch die Verbindungslinien zweier mit Flächen sich gegenüberstehender Atome, wie  $K_2$   $K_3$ . — Gehen wir dagegen in den Richtungen der vier Diagonalen des Würfelatoms, oder, was dasselbe ist, der Verbindungslinie zweier mit den Ecken gegen überstehender Atome wie  $K_3$   $K_9$  fort, so kommen wir auf die acht Ecken des Würfels, die Mittelpunkte der Flächen des Achtflächners, oder auf acht unter einander gleiche, von den vorigen aber verschiedene Ecken des Zwölfflächners. — Endlich, gehen wir in den Richtungen der sechs Diagonalen der Seitenflächen des Würfelatoms, oder, was dasselbe ist, der Verbindungslinie zweier mit Kanten gegenüberstehender Atome wie  $K_4$   $K_7$  fort, so kommen

wir auf die Mitten der zwölf Kanten des Würfels, oder auf die Mitten der zwölf Kanten des Achtflächners, oder auf die Mitte der zwölf Flächen des Zwölfflächners. In Bezug auf jede dieser dreierlei Arten von zusammengehörigen Richtungslinien ist der Krystall gleichartig angeordnet; man nennt deswegen diese Richtungen Axen. Solcher Axen kann man also vorerst dreierlei legen, welche zugleich in die Richtungen von einem Atome zu den in dreierlei Entfernung liegenden nächsten Atomen fallen, nämlich:

- drei auf einander senkrechte, welche durch die Mitten der Flächen des Würfels gehen und deswegen Flächenaxen desselben genannt werden; in dieser Richtung befindet sich der zweitkleinste Abstand zweier Atome, wie K<sub>2</sub> K<sub>3</sub>;
- 2. vier Axen, welche Winkel von 70° 32′ mit einander bilden und Eckenaxen des Würfels sind; in ihrer Richtung befindet sich der kleinste Abstand zweier Atome, wie  $K_7$   $K_9$ ,  $\frac{\sqrt{3}}{2} = 0.866$ .
- 3. sechs in drei auf einander senkrechten Ebenen befindliche Axen, welche in diesen rechte Winkel, ausserdem aber Winkel von  $60^{\circ}$  mit einander bilden; sie sind Kantenaxen des Würfels, und in ihrer Richtung befindet sich der drittkleinste Abstand zweier Atome, wie  $K_4 K_7$ ,  $\sqrt{2} = 1,414$  des ersten.

Jedes dieser  $A \times ensysteme$  kann dazu dienen, die Anordnung der Körperatome im Raume vollständig zu bestimmen. Trägt man auf allen Axen des durch einen Punkt als Mittelpunkt gelegten Systems von diesem Punkte aus gleiche Abstände nach einander auf, legt durch die Grenzpunkte dieser Abstände wieder Axen gleichlaufeud mit den anderen und wiederholt diese beiden Ausführungen beständig, so erhält man in jenen Grenzpunkten der gleichen Abstände, die auch stets Durchschnittspunkte der verschiedenen Axenrichtungen sind, die Orte der Atome. Doch reicht dies nicht bei jedem der Systeme hin, um alle bisher vorausgesetzten Atome zu erhalten. Bei den Eckenaxen des Würfels braucht man nur von einem Atome, etwa  $K_9$  auszugehen. Bei den Flächenaxen des Würfels muss man von zwei Atomen wie  $K_3$  und  $K_9$  aus-

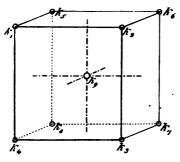
gehen, welche näher liegen, als die auf den Axen aufzutragenden Abstände, um alle Atome zu erhalten. Jeder Ausgangspunkt für sich liefert nur die Hälfte. Sind aber  $K_9$  und die ähnlich in der Mitte des kleinsten Würfels liegenden Atome nicht vorhanden, so genügt ein Ausgangspunkt. Die Kantenaxen des Würfels machen es, um alle Atome zu erhalten, nöthig, dass man von vieren ausgeht, etwa von  $K_3$ ,  $K_7$ ,  $K_9$  und von einem einer Fläche dieses letzten Atoms zunächst, nämlich im Abstande  $K_3$   $K_7$  gegenüberstehenden Atome; die Abstände dieser vier Atome sind ebenfalls kleiner, als die auf den Axen aufzutragenden. Unter diesen Voraüssetzungen liefern die dreierlei Systeme dieselbe Anordnung."

WIENER nennt diese eben besprochenen Axen dreierlei Art Anordnungsrichtungen der Atome, sie sind dieselben, welche wir später als die oktaëdrischen Axen, die trigonalen und rhombischen Zwischenaxen nach Naumanns Nomenklatur bezeichnen werden. Geht man noch einen Schritt weiter und betrachtet jene Anordnungsrichtungen der Atome, weil sie die Richtungen der kleinsten Abstände sind, auch als diejenigen, nach welchen die maximalen Anziehungen der Atome stattfinden, so kann man sie auch als Wachthumsrichtungen der Krystalle auffassen, und diese Auffassung wird durch diejenigen Beobachtungen und Versuche vollkommen gerechtfertigt, welche in dem zweiten Theile dieser Abhandlung für reguläre Krystalle dargestellt werden.

### Anordnung der Atome in den verschiedenen Krystallsystemen.

Für die Auffassung der geometrischen Erscheinungsweise der Krystalle wählt man in der Regel der Einfachheit halber das dreizählige Axensystem, also die oktaëdrischen Axen.

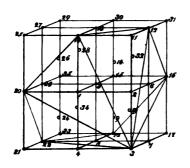
 Das reguläre System wird aus solchen Krystallen gebildet, in denen die Atome nach drei zu einander senkrechten Richtungen gleiche Abstände haben. Die Flächenlage der Formen dieses Systems bestimmt sich durch die Lage je dreier Atome. Die einfachsten Fälle der Flächenlagen werden durch die des Oktaëders, Würfels und des Rhombendodekaëders bezeichnet.



Die Flächen des Oktaëders sind bestimmt durch drei Atome von der Lage  $K_2$   $K_4$   $K_7$  mit den gegenseitigen Abständen  $= \sqrt{2}$  wenn die Würfelkante = 1 gesetzt wird. Die Flächen des Würfels gehen durch drei Atome von der Lage  $K_1$   $K_2$   $K_6$ , welche die Abstände = 1 und  $= \sqrt{2}$  haben. Die Rhombendodekaëderflächen sind durch die drei

Atome  $K_4$   $K_7$   $K_9$ , mit den gegenseitigen Abständen =  $\frac{1}{2}$   $\sqrt{3}$  und =  $\sqrt{2}$  bestimmt.

Ausser den bisher betrachteten dreierlei Axen der regulären Molekular-Anordnung und ausser den drei Formen: Oktaëder, Würfel und Rhombendodekaëder sind nun aber von beiden noch



unendlich viele denkbar. Als Axe kann man jede Verbindungslinie je zweier Atome ansehen, und jede andere, durch eins der gegebenen Atome gelegte gleichartige Linie combinirt sich mit jener zu einem Axensystem. In beist. Fig. kann man z. B. die Linie 3... 16 als Axe wählen. Gleichzeitig mit ihr sind alsdann die ferneren durch 3 gehenden Li-

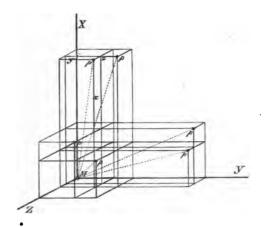
nien 3...12, 3...10, 3...20, 3...18 und 3...22. Ist somit der Punkt 3 als Mittelpunkt eines Axensystems angenommen, so stellt in diesem die durch die Punkte 3, 11, 21, 17 indicirte rechtwinklige körperliche Ecke einen Oktanten dar, von welchem aus sich die gewählte Axe und die durch diese ferner bestimmten Axen in den Gegenoktanten verlängern.

Dieselben Liniensysteme lassen sich auf Grund der Anord-

nung der Atome auch für die übrigen Oktanten nachweisen, so dass in 4 Oktanten 4.  $\frac{1}{2} = 12$  Halbaxen von der angenommenen Lage vorhanden sind (denn je zwei derselben sind je zweien Oktanten gemeinschaftlich), in 8 Oktanten also 12 ganze Axen, da jene sich in die übrigen 4 Oktanten verlängern. Der Abstand der Atome auf diesen Axen ist  $= \sqrt{5}$ . In ähnlicher Weise kann man noch entferntere Atome durch gerade Linien verbinden und diese als Axen wählen.

Aber je grösser die Atomdistanzen auf solche Weise gewählt werden, desto geringer ist die Anzahl der Atome auf gleichartigen Axen oder desto grösser muss die Anzahl der Ausgangspunkte werden, um alle Atome eines Krystalls zu fassen. Die Krystallflächen lassen sich selbstverständlich auch auf solche Axen beziehen und durch deren Schnittverhältniss ausdrücken, indessen immer auf eine weniger übersichtliche Weise als durch drei Axen. Von diesem Gesichtspunkte aus kann man also sagen, dass die Bestimmung der Flächenlage durch ein dreizähliges Axensystem einfacher als durch ein mehrzähliges ist, darum aber nicht, dass es naturgemässer sei.

Die Anzahl der Axen desselben Systems kann in



keinem Falle über 24 steigen; denn, denkt man sich innerhalb eines regulären, durch seine rechtwinkligen Axen X, Y und Knop, Molekularconstitution.

Z bezeichneten Oktanten irgend ein beliebiges Atom p, dessen Lage durch ein bestimmendes Parallelepiped ausgedrückt ist, so muss es so viele gleichliegende Punkte p geben, als dasselbe Parallelepiped gleiche Lagen gegen die drei gleichen Hauptaxen einnehmen kann. An jeder Axe aber nimmt das bestimmende Parallelepiped zwei gleiche Lagen ein, an drei Axen daher 6 gleiche Lagen. Das macht für das ganze Axenkreuz oder für 8 Oktanten 6.8 = 48 gleiche Punktlagen, welche durch 24 gleiche gerade Linienals gleiche Axen verbunden werden können, wie das in der Fig. auf S. 33 erläutert worden ist. Jede dieser neuen Axen pp, oder Halbaxen pM, schliesst mit den Hauptaxen des Systems im Allgemeinen drei verschiedene Winkel  $\xi$ , v,  $\zeta$  ein, nämlich dieselben, welche die Diagonalen der Parallelepipede mit den drei anliegenden Coordinaten x, y, z bildet.

Es ist allgemein bekannt, dass nach demselben Gesetze ausgebildete Krystallformen unendlich viele geometrisch denkbar Vom mechanischen Gesichtspunkte aus ist aber die Anzahl derselben beschränkt. Die Lage einer Ebene im Raume ist durch drei Punkte bestimmt, folglich auch durch drei Körperatome. Da diese nun in Krystallen eine sich fortwährend wiederholende regelmässige Gleichgewichtslage haben, so ist durch die Lage je dreier Atome auch stets eine Ebene bestimmt, in welcher sich die Lage anderer Atome in derselben Weise wiederholt. Andererseits ist die einfachste Methode, eine gebildete Krystallfläche bestimmt zu beschreiben diejenige, welche ihre Schnittpunkte mit den Axen angiebt und dabei möglichst wenige, nämlich drei voraussetzt, welche zugleich die Eigenschaft besitzen, sich der Rechtwinkligkeit zu nähern oder diese zu erreichen. Jede Fläche ist dann ausdrückbar durch drei Axen, als welche irgend drei von einem Atome ausgehende Molekularlinien gelten können. Die Abstände, in denen eine Fläche die Axen schneidet, vom Anfangspunkt des Axenkreuzes aus gerechnet, sind ihre Parameter. Betrachtet man diese Parameter etwas genauer, so kann man sie allgemein, in einer für alle Krystallsysteme gültigen Weise als aus zweierlei Factoren zusammengesetzt ansehen; nämlich aus den jeder Axe eigenthümlichen Abständen der Atome, welche mit a, b und c bezeichnet sein mögen und aus der Anzahl der Atomenabstände,

welche für die Bestimmung der allgemeinsten Flächenlage auf den drei Axen verschieden ist. Die Coordinaten der Atome können durch  $l_1 a, m_1 b, n_1 c$  ausgedrückt werden. Sind die Parameter einer Krystallfläche, durch die Abstände l', m', n' bezeichnet, so kann man ihrem Verhältniss, auf welches es bei der Bestimmung von

Krystallflächen namentlich ankommt, auch die Form  $1:\frac{m'}{l'}:\frac{n'}{l'}=$ 

1:m:n geben. Man findet nun, dass diese Verhältnisszahlen, wenn auch die Atomabstände a, b, und c im Allgemeinen irrationale Grössen sind, durch kleine, rationale Zahlen ausdrückbar sind.

Diese Rationalität ist verallgemeinert in einem, auch für schiefwinklige Axen giltigen Erfahrungssatze; dass nämlich die Parameter aller bei einem Krystall vorkommenden Flächen auf derselben Axe in einem rationalen Verhältnisse stehen. Wiener¹ weist dieses Gesetz als eine Consequenz der regelmässigen Anordnung der Atome nach, in welcher die Flächen durch je drei Atome bestimmt sind, deren Stellung durch Wiederholung die netzförmige Anordnung in den Flächen hervorbringt.

Sind a, b, c, die Abstände der Moleküle auf den drei Axen, im Allgemeinen irrationale Grössen, so können die Coordinaten eines beliebigen Atoms  $P_1$  durch  $l_1a$ ,  $m_1b$ ,  $n_1c$  ausgedrückt werden;  $l_1$ ,  $m_1$  und  $n_1$  sind rationale und dann ganze Zahlen, wenn a, b und c die kleinsten Atomabstände bezeichnen. Zwei andere Atome  $P_3$  und  $P_3$  haben die entsprechenden Coordinaten:

$$l_2 a, m_2 b, n_2 c \text{ und } l_3 a, m_3 b, n_3 c.$$

Giebt man nun der Gleichung einer durch diese 3 Atome bestimmten Fläche die Form:

$$\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C} = 1,$$

so liefern jene drei Punkte  $P_1$ ,  $P_2$  und  $P_3$  die Bedingungsgleichungen:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Die folgende Entwickelung verdanke ich der Privatmittheilung meines verehrten Freundes Wienen.

$$\frac{l_1 a}{A} + \frac{m_1 b}{B} + \frac{n_1 c}{C} = 1,$$

$$\frac{l_2 a}{A} + \frac{m_2 b}{B} + \frac{n_2 c}{C} = 1,$$

$$\frac{l_3 a}{A} + \frac{m_3 b}{B} + \frac{n_3 c}{C} = 1.$$

Eliminirt man aus diesen drei Bedingungsgleichungen B und C, so erhält man nach geeigneter Reduction den Ausdruck für den Parameter auf der ersten Axe, und dem analog die auf den anderen Axen:

$$A = a. \frac{l_1 (m_2 n_3 - m_3 n_2) + l_2 (m_3 n_1 - m_1 n_3) + l_3 (m_1 n_2 - m_2 n_1)}{m_2 n_3 - m_3 n_2 + m_3 n_1 - m_1 n_3 + m_1 n_2 - m_2 n_1}$$

$$B = b. \frac{m_1 (n_2 l_3 - n_3 l_2) + m_2 (n_3 l_1 - n_1 l_3) + m_3 (n_1 l_2 - n_2 l_1)}{n_2 l_3 - n_3 l_2 + n_3 l_1 - n_1 l_3 + n_1 l_2 - n_2 l_1}$$

$$C = c. \frac{n_1 (l_2 m_3 - l_3 m_2) + n_2 (l_3 m_1 - l_1 m_3) + n_3 (l_1 m_2 - l_2 m_1)}{l_2 m_3 - l_3 m_2) + l_3 m_1 - l_1 m_3 + l_1 m_2 - l_2 m_1}$$

Da nun die bruchförmigen Coëfficienten algebraische, keine Wurzelausdrücke enthaltende Funktionen der rationalen Zahlen l, m und n sind, so ergeben sie sich ebenfalls als rational.

Seien  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  rationale Zahlen, so kann man schreiben

$$A = a \cdot \alpha, B = b \cdot \beta, C = c \cdot \gamma.$$

Für irgend eine andere Fläche desselben Krystalls, also bei demselben a, b und c, aber anderen Parametercoëfficienten, etwa  $\lambda_1, \mu_1, \nu_1$  etc., ergiebt sich ebenso:

$$A_1 = a \cdot \alpha_1, B_1 = b \cdot \beta_1, C_1 = c \cdot \gamma_1.$$

Das Verhältniss der Parameter auf denselben Axen ergiebt sich alsdann ebenfalls rational; denn es ist:

$$\frac{A}{A_1} = \frac{\alpha}{\alpha_1}, \quad \frac{B}{B_1} = \frac{\beta}{\beta_1}, \quad \frac{C}{C_1} = \frac{\gamma}{\gamma_1},$$

und die irrationalen Grössen a, b und c sind verschwunden.

Sind zwei Axen gleichwerthig, demgemäss auch die Atomabstände auf ihnen gleich, z. B. a = b, so werden auch die Parameter dieser Axen unter einander rational, es wird

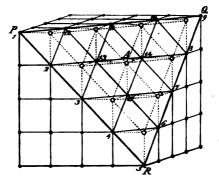
$$\frac{A}{B} = \frac{\alpha}{\beta}, \ \frac{A}{B_1} = \frac{\alpha}{\beta_1}, \ \frac{A_1}{B} = \frac{\alpha_1}{\beta}, \ \frac{A_1}{B_1} = \frac{\alpha_1}{\beta_1}.$$

Dieses ist bei dem quadratischen System der Fall; bei dem regulären System, bei welchem a = b = c, sind alle Parameter unter einander rational.

Wenn aber auch unendlich viele rationale Parameterverhältnisse denkbar sind, so sind in der Natur von diesen nur solche realisirt, welche durch kleine Zahlen dargestellt werden können. An dem folgenden Beispiele lässt sich erkennen, dass vom mechanischen Standpunkte aus solche, nur durch kleine rationale Zahlen charakterisirte Schnittverhältnisse auf den Hauptaxen wahrscheinlich sind.

Stellt man sich eine durch drei Atome indicirte, in einem regulären Molekularsystem gelegene Oktaëderfläche  $P,\ Q,\ R$  vor, eine solche, in deren Kanten  $PQ,\ QR$ , RP je 5 Atome fallen, so fallen in die ganze Fläche 15 Atome. Bei normalem Wachsthum würden sich dieser Fläche 10 neue Atome, welche in folg. Fig. als kleine Ringe bezeichnet sind gegenüberstellen und eine kleinere, aber parallele Oktaëderfläche bilden. Von diesen 10 neuen Atomen muss aber das mittlere A die stärkste Anziehung erfahren, weil auf dasselbe mehr Atome wirken, als auf die neun übrigen, welche sich der Kante zunächst befinden. Es sind Umstände

denkbar, unter denen nur das mittlere Atom A angezogen und an seine Stelle gerückt wird, wäh rend die 9 übrigen Atome nicht mehr festgehalten werden können. Alsdann sind über der ersten Oktaäderfläche drei neue Flächen angezeigt von der Lage der Triakisoktaäderflächen<sup>1</sup>, welche zwei Axen in der Entfer-



 $<sup>^1</sup>$  In der Figur tritt das nicht ohne Weiteres hervor. Man denke sich aber die Oktaëderfläche PQR so in ein oktaëdrisches Axenkreuz gelegt, dass die Atome P, Q und R in gleichen Abständen auf die drei rechtwinkligen Halbaxen eines Oktanten fallen.

nung 4 a schneiden, wenn mit a die Molekulardistanz in der Richtung der Axen bezeichnet ist, und die dritte in der Entfernung Es geht also daraus das Parameterverhältniss eines kleinsten Triakisoktaëders = 4a:4a:6a = a:a:3a = 30 her-Es ist ferner denkbar, dass das Atom A wiederum auf ein Atom B wirkt, welches zur Folge hat, dass nunmehr auch die Kantenatome, welche vorher nicht in die Molekular-Ordnung eintraten, an ihre Stelleu rücken, und dass mit der Anziehung des ferneren Atoms C sich ähnliche Anziehungen schichtenweise parallel der ersten Oktaëderfläche wiederholen; alsdann ist der Effect eines solchen Wachsthums die successive Zurückziehung der Atomschichten von den Oktaëderkanten, um ein Triakisoktaëder 🛊 O zu bilden. In analoger Weise sind auch flachere Triakisoktaëder möglich, wenn der Nachwuchs der Flächen erst mit dem Eintritt eines entfernteren mittleren Atoms in die Molekular-Ordnung erfolgt. Da aber die Wirkung eines Atoms auf die Nachbaratome sehr rasch abnimmt, wie das früher erörtert wurde, so muss auch die Veränderung derjenigen Formen, deren Parameterverhältnisse durch kleine Zahlen ausdrückbar sind, nach solchen hin, deren Parameterverhältnisse durch grössere Zahlen ausgedrückt werden müssen, rasch abnehmen.

Die Formen der Atome betreffend, muss jede Form des regulären Systems auch eine gleiche Molekularanordnung im Raume bedingen, d. h. eine solche, bei der in drei auf einander senkrechten Richtungen die Atome dieselben gleichen Abstände haben. Indessen kann auch der Fall eintreten, dass in dieser ursprünglichen, in stabilem Gleichgewicht existirenden Ordnung symmetrisch vertheilte halbe Anzahlen von Atomen erscheinen, um die hemiëdrischen Formen des regulären Systems zu erzeugen. So können z. B. die Atome derart geordnet sein, dass nur die abwechselnden Ecken des Würfels durch Atome vertreten sind, damit die tetraëdrische Krystallform erscheint.

Die Frage: ob nicht auch andere Formen, als die dem regulären Systeme angehörigen eine reguläre Krystallform hervorbringen können, lässt sich im Allgemeinen zunächst dahin beantworten, dass, wenn die Dichtigkeit der Masse eines Atoms ungleichförmig ist, die Krystallform verschieden sein kann; aber auch, dass,

wenn die Dichtigkeit des Atoms gleichförmig ist, die Krystallform eine der Atomform entsprechende sein muss. Ausser den Formen des regulären Systems kann dies aber durch viele andere Formen erreicht werden. So z. B. durch Kugelformen, oder auch dadurch, dass Gruppen von Kugelformen so gelagert sind, dass ihre Mittelpunkte wie Eckpunkte einer regulären Krystallform in Wirkung treten.

Die Atomgruppirung in den übrigen Krystallsystemen ist nun in ganz analoger Weise, wie im regulären System denkbar und zwar unter der Voraussetzung, dass die Abstände der Atome je nach dem geometrischen Grundcharakter des Systems, nach einer Richtung oder nach zweien, seien diese recht- oder schiefwinklig, ungleiche sind.

Das hexagonale System leitet Wiener ebenfalls aus einem dreizähligen Axenkreuze ab, in welchem diese 3 Axen gleiche und schiefe nicht in einer Ebene liegende Winkel miteinander einschliessen. Regelmässigkeit der Atomgruppirung findet immer dann statt, wenn jedes Atom die anderen Atome in übereinstimmender Weise um sich gestellt hat, d. h. so, dass die Richtungslinien von einem Atome nach dem um dasselbe liegenden Winkel miteinander einschliessen, welche bei jedem anderen Atome als Ausgangspunkt sich in derselben Weise wiederholen. dass ferner diese Richtungslinien die Oberflächen der Atome in gleichliegenden Punkten schneiden und dass endlich auf diesen Richtungslinien die Atome gleiche Abstände zeigen. In Folge dessen müssen aber die Atome alle sich in paralleler Stellung und in den Eckpunkten congruenter Polyëder befinden.

Die kleinsten aus dem Zusammentreten von Atomen gebildeten Polyëder erzeugen eine in sich geschlossene Atomgruppe. Diese ist es, welche Wiener als ein Molekül auffasst. Solche Moleküle können sich nun wiederum wie einfache Atome verhalten und durch regelmässige Aggregation einen Krystall bilden. Von der Gestalt der ersten Atomgruppe, des Moleküls, hängt aber den früheren Betrachtungen gemäss das Krystallsystem ab. Da sich aber dieselbe oder eine veränderliche Anzahl von Atomen in verschiedener Weise gruppiren, d. h. zu verschieden gestalteten Molekülen vereinigen kann, so muss man auch annehmen, dass

rer in edem Systeme krystallisiemocronie zewissermassen die allgeicon corresentirt, während die Monoicon correspondit in corresentirt, während die Monoicon correspondit in cor

Zweiter Theil.

Wachsthum der Krystalle.

jeder krystallisationsfähige Körper in jedem Systeme krystallisiren kann, und dass die Pleomorphie gewissermassen die allgemeine Idee von der Krystallisation repräsentirt, während die Mono, Di- und Trimorphie der krystallisirenden Substanzen eine grössere oder geringe Anzahl von Bedingungen ausdrückt, denen die Gruppirung der Atome im Moleküle und der Moleküle im Krystall unterworfen ist.

# رسوالا بستيناتي

# Wachstirn in in



n anikbar
Disconsen, dass
s, sondern
stem bestimmethode wird
stallgerippe und
årst wenn so ihre
können lineare
rüft werden.
es erforderlich einige
gulären Krystallen ge-

• . • • ٠ .

### 1. Bezeichnung der Krystallaxen.

Die bisher bekannt gewordenen Beobachtungen und Untersuchungsmethoden, welche die Erforschung des Wachsthums der Krystalle zum Zweck haben, sind nicht geeignet gewesen, einen wesentlichen Fortschritt in der Erkenntniss der Art und Weise, wie die Moleküle sich regelmässig gegenseitig anziehen, zu bedin-Ein ideal ausgebildeter Krystall ist ein den Raum continuirlich mit homogener Masse erfüllendes Individuum, dessen Erscheinungsweise an sich keine Argumente für die Beurtheilung seines Bildungsganges liefert. Aus Streifungen und anderen linearen oder aus planen Oberflächenelementen eines Krystalls eine innere Bauweise erforschen zu wollen, kann schon aus dem einfachen geometrischen Grunde nicht richtig sein, weil durch ein System von geraden Linien auf einer Krystallfläche nichts Weiteres ausgesagt wird, als dass durch dasselbe ein System von unendlich vielen Ebenen gedacht werden kann, innerhalb welcher wieder nach unendlich vielen Richtungen die lineare Molekularanziehung denkbar Durch gestörtes Wachsthum der Krystalle erzeugte Discontinuitäten können nur unter der Bedingung etwas beweisen, dass man nicht ihre linearen Projectionen auf einer Fläche, sondern ihre Richtungen durch ein dreiaxiges Coordinatensystem bestim-Die Möglichkeit dieser Bestimmungsmethode wird uns aber in der Erscheinung der sogenannten Krystallgerippe und gestrickt krystallinischen Aggregate geboten. Erst wenn so ihre krystallogenetische Bedeutung festgestellt ist, können lineare Oberflächenelemente auf ihre Beweiskraft geprüft werden.

Für das Verständniss des Folgenden ist es erforderlich einige Ausdrücke, welche sich auf gewisse in regulären Krystallen gedachte Richtungen beziehen, zu definiren. Diese sollen zunächst erörtert werden. Mit dem Namen Krystallaxen bezeichnet man bekanntlich gewisse Symmetrielinien, auf welche sich die Flächenvertheilung oder Massenanordnung des Krystalls in der Weise beziehen lässt, dass nach ihnen die Ausbildung des Krystalls congruent oder symmetrisch ist. Für die Zwecke der reinen Krystallographie ist es genügend ein dreizähliges Axensystem zu benutzen, aber damit ist durchaus nicht behauptet, dass die Auffassung der Krystallformen und ihrer Zusammenhänge unter sich nach der dadurch bedingten rein geometrischen Methode auch naturgemäss Zur richtigen Würdigung des Wachsthums der Krystalle ist es oft erforderlich auch andere Richtungen gleicher Ausbildung in demselben Individuum zu bestimmen. Für das reguläre System, mit dem wir uns vorzugsweise beschäftigen werden, mag daher folgende Nomenklatur gelten, welche der von Naumann angewandten entnommen ist. "Ausser den drei Hauptaxen sind im regulären Systeme noch zwei andere Arten von Linien zu bemerken, welche einestheils die mittleren zwischen je dreien, anderentheils die mittleren zwischen je zweien Hauptaxen sind, und deshalb den Namen der Zwischenaxen führen. Ihre Lage lässt sich am leichtesten in Bezug auf die Grundgestalt bestimmen; die einen verbinden nämlich die Mittelpunkte je zweier Gegenflächen des Oktaëders, sind also zu vier vorhanden und heissen trigonale Zwischenaxen; die anderen verbinden die Mittelpunkte je zweier Gegenkanten (oder je zweier Rhombendodekaëderflächen), sind also zu sechs vorhanden und heissen rhombische Zwischenaxen. Danach ist die Lage dieser Axen in den folgenden Figuren leicht verständlich.

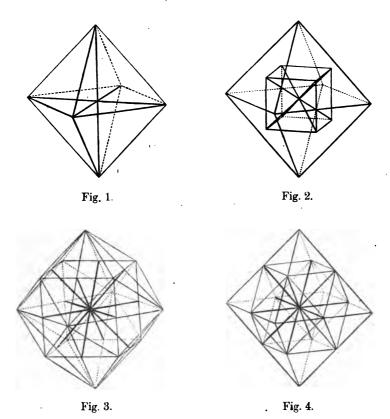
Figur 1. Oktaëder mit den drei Hauptaxen, oder oktaë drischen Axen.

Figur 2. Oktaëder mit den vier trigonalen Zwischenaxen.

Figur 3. Rhombendodekaëder mit eingeschriebenem Oktaëder und Würfel, die Lage der rhombischen Zwischenaxen darstellend.

Figur 4. Oktaëder mit eingeschriebenem Kubo-Oktaëder, dessen Ecken die rhombischen Zwischenaxen verbinden.

Die Anfänge der in diesem Theile niedergelegten Untersuchungen liegen in früher angestellten Experimenten über Aen-



derung der Krystallcombinationen durch Verunreinigungen der Lösung ihrer Substanz. Einige dabei erhaltene Resultate habe ich bereits in den Annalen der Chem. u. Pharmac CXXVII. 96 veröffentlicht, nämlich die Ausscheidung von Chlornatrium aus urinösen Lösungen in ringsum ausgebildeten Hexakisoktaëdern. Nach diesem Verhalten des Chlornatriums lag es nahe, auch das gewisser verwandter Körper, nämlich des Chlorkaliums und des Chlorammoniums zu studiren. Das Chlorkalium liess bei dieser Gelegenheit so merkwürdige und instructive Erscheinungen wahr-

nehmen, dass sie mich zu allgemeineren Gedanken über das Wesen des Krystallwachsthums führten und mich veranlassten diese allgemeinen Gedanken auch auf die Krystallisationserscheinungen anderer Körper auszudehnen und ihre Richtigkeit zu prüfen. Es mag aus diesen Gründen zunächst eine speciellere Darlegung der am Chlorkalium gemachten Erfahrungen erlaubt sein.

#### 2. Krystallisationsversuche mit Chlorkalium.

Bei Krystallisationsversuchen mit Substanzen aus urinösen Lösungen kommt es selbstverständlich auf die Reinheit jener nicht an, da man den Einfluss jeder einzelnen verunreinigenden Beimischung doch nicht kennt. Um die Lösung von Chlorkalium noch mehr zu verunreinigen, als es durch die, dem Urin an sich beigemischten Salze schon geschieht, habe ich käufliche rohe Potasche in Salzsäure aufgelöst und die so erhaltene, noch etwas sauer reagirende Flüssigkeit nachträglich mit Urin versetzt. Um die Verdunstung des Lösungsmittels zu verzögern, bediente ich mich eines cylindrischen Glasgefässes von etwa 14 Zoll Halsweite und bedeckte die Oeffnung mit Filtrirpapier. So blieb das Gefäss mit seinem Inhalte etwa ein Jahr in einem nicht geheizten Locale stehen, wo es den sehr langsamen Temperaturschwankungen der Jahreszeiten und der Tage ausgesetzt war. Im Laufe der Zeit schieden sich mehrmals feinspiessige Krystallisationen ab, welche abwechselnd verschwanden und wieder erschienen. Da sie keinen regulären Habitus hatten und an ihnen keine deutlichen Gestalten wahrnehmbar waren, so hielt ich sie für nicht zur Sache gehörend und überliess sie ferner unbeachtet ihrer weiteren Ausbildung. Nach Jahresfrist war die Lösung bis auf etwa ein Dritttheil des ursprünglichen Volums eingedunstet. Es hatten sich dabei auf dem Boden des Gefässes Krystallisationen abgesetzt, welche bei näherem Studium insofern viel Ueberraschendes boten, als sie erkennen liessen, wie mit zunehmender Concentration der dem Chlorkalium beigemengten Salze, also mit zunehmenden Krystal-· lisationswiderständen die Ausbildung der Chlorkaliumkrystalle sich successive in bestimmt ausdrückbarer Weise verändert hatte.

Bei oberflächlicher Betrachtung unterschied das Auge in dem krystallinischen Absatz drei horizontal übereinander gelagerte Schichten, welche aus Krystallen von verschiedenem Habitus gebildet wurden. Die unterste Schicht war ein lockeres Aggregat rundlicher bis erbsengrosser Körner, die mittlere ein solches von zwillingsartig erscheinenden Gestalten, untermengt mit dicken Tafelformen und die oberste eine Druse von vertical und parallel gestellten spiessigen Formen, welche bis fünf Millimeter Länge und etwa ein bis anderthalb Millimeter Dicke erreichten. Die chemische Prüfung der Krystalle aus allen drei Schichten liess sie als Chlorkalium erkennen, alle zeigten auch eine würfelige Spaltbarkeit. Die krystallographische Untersuchung ergab die folgenden Resultate.

a. Chlorkaliumkrystalle der untersten Schicht. Die rundlichen Körner des Aggregates waren frei ausgebildete, mit glänzenden Flächen, scharfen Ecken und Kanten versehene würfelartige Ikositetraëder. Ihre, in den oktaëdrischen Ecken sich vereinigenden Kanten massen nahezu, mit dem Reflexionsgoniometer gemessen, 153°, und diejenigen, welche die hexaëdrischen Ecken bilden, 120°. Diese Winkel sind für das Parameterverhältniss a:4a:4a, oder für die Form 4O4 bezeichnend. Der ferneren Verständigung halber, besonders aber, um die Gestalten der anderen Krystallisationsschichten leichter interpretiren und

auf jenes Ikositetraëder beziehen zu können, ist sie in Fig. 1 in rhomboëdrischer Stellung gezeichnet worden. In dieser Stellung lässt sich bekanntlich das Ikositetraëder als eine hexagonale Combination von einem spitzen Rhomboëder  $(F, F_1, F_{11}$  etc. in Fig. 1) mit dem Skalenoëder  $(s, s \ldots)$  und einem stumpfen Rhomboëder  $(r, r \ldots)$  auffassen. Eine trigonale Zwischenaxe, d. i. diejenige, welche

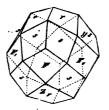


Fig. 1.

zwei diagonal gegenüberliegende Würfelecken verbindet, erscheint alsdann als rhomboëdrische Hauptaxe. Die Lage der oktaëdrischen Axen ist in der Figur durch die Buchstaben X, Y und Z angedeutet.

Die Krystallisationen der anderen Schichten haben zwar von

unten nach oben in wachsendem Maasse ihren isometrischen Habitus verloren, sind jedoch in Wirklichkeit nichts Weiteres, als Verzerrungen desselben Ikositetaëders 404 in der Richtung der trigonalen Zwischenaxen, welche Verzerrungen in der obersten Schicht ihre einfachste und vollendetste Gestalt erreichen. Um nun die Eigenthümlichkeiten der Krystalle der mittleren Schicht leichter verstehen zu können, mögen zunächst die der obersten Schicht zum Gegenstand der Betrachtung gewählt werden.

b. Chlorkalium krystalle der obersten Schicht. Das spiessige Aussehen dieser Krystalle wird dadurch bedingt, dass die Flächen des spitzen Rhomboëders F,  $F_1$  etc. allein unter sich



zum Durchschnitt gelangt sind. Das so gebildete und in Fig. 2 dargestellte Rhomboëder erscheint sehr häufig in der Richtung seiner Hauptaxe vielfach zusammengesetzt und in Folge dessen lang gestreckt. Zwei Flächen dieses spitzen Rhomboëders z. B. F<sub>1</sub> von der specielleren Lage:

$$x-\frac{y}{m}+\frac{z}{m}=1,$$

und  $F_{11}$  von der Lage:

$$-\frac{x}{w}+y+\frac{z}{m}=1$$

Fig. 2.

mit ihren entsprechenden Parametern m=4 in die bekannte Cosinusgleichung eingeführt, ergeben als Polkantenwinkel 67° 7′. Mit eingestelltem Reflexionsgoniometer wurde das Vorhandensein dieses Winkels an den rhomboëdrisch verzerrten Ikositetraëdern bestätigt.

Die Aenderungen des Krystallhabitus von den unteren Schichten des Absatzes an bis zu den obersten sind übriges keineswegs

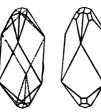


Fig. 3. Fig. 4.

plötzliche, sondern continuirliche. Demgemäss erkennt man unterhalb der reinen Rhomboëder ähnliche Gestalten, an denen auch die Flächen des Skalenoëders (s...) und die des stumpfen Rhomboëders (r...) untergeordnet auftreten, wie das in Fig. 3 zur Darstellung gebracht worden, während in Fig. 4 gleichzeitig durch die rectangulären Flächen die Lage der hexaëdrischen, leicht zu erzeugenden Spaltungsrichtungen angezeigt ist.

c. Chlorkaliumkrystalle der mittleren Schicht. Diese sind scheinbar zweierlei Art. Die eine, von auffallender

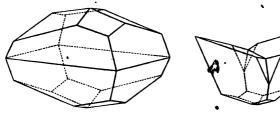


Fig. 5.

Fig. 6.

Grösse im Vergleich zu den übrigen Krystallisationen ist von der in Fig. 5 gezeichneten Gestalt, die andere macht den Eindruck von Zwillingsverwachsungen, und ist in den Figuren 6 und 7 dargestellt worden. Bei genauerer Untersuchung und Ueberlegung ist jedoch die Ausbildungsweise beiderlei Formen eine und dieselbe, nur in der äusseren Erscheinung etwas abweichend. Es sind

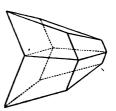


Fig. 7.

nämlich die in Fig. 6 und 7 gezeichneten Gestalten keine Zwillinge im eigentlichen Sinne des Wortes, denn die hexaëdrische Spaltbarkeit geht durch beide scheinbar verwachsenen rhomboëdrischen Individuen im Sinne eines einzigen Würfels hindurch, und es sind ferner jene Individuen stets so zusammengewachsen, dass ihre rhomboëdrischen Hauptaxen mit den trigonalen Zwischenaxen ihres Spaltungswürfels zusammenfallen. Zwei in dieser Lage sich durchdringende rhomboëdrische Verzerrungen sind des leichteren Verständnisses wegen, einem Ikositetraëder 404 umschrieben in Fig. 8 gezeichnet worden. Eine nähere Betrachtung dieser Form lässt sogleich erkennen, wie die Gestalt in Fig. 6 aus zwei ebenso verwachsenen Verzerrungsrhomboëdern besteht, an deren unterer Seite nur die beiden gemeinschaftliche Masse zur Ausbildung gekommen ist, die besonderen Ecken also fehlgeschlagen sind. In derselben Weise sind in Fig. 7 die rechts Knop, Molekularconstitution.

gelegenen Rhomboëderecken, in Fig. 5 aber alle zum Verschwinden gelangt.

Wenn nun die Hauptaxe eines Verzerrungsrhomboëders von Chlorkalium eine trigonale Zwischenaxe repräsentirt, wenn ferner

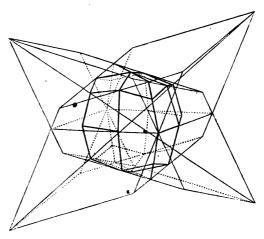


Fig. 8.

die in den Figuren 5, 6 und 7 dargestellten Formen rhomboëdrische Verzerrungen des Ikositetraëders nach zweien trigonalen Zwischenaxen sind, so ist es wahrscheinlich, dass in tieferen Lagen des krystallisirten Absatzes auch nach drei solchen Richtungen verzerrte Gestalten erscheinen; jedenfalls aber lassen sich die untersten Lagen, welche aus vollkommenen Krystallen 404 bestehen, als aus solchen Formen zusammengesetzt denken, die nach vier trigonalen Richtungen verzerrt, d. h. nach diesen Richtungen ge wachsen sind. Diese Auffassung des Wachsthums der Chlorkaliumkrystalle ist, wie nun im Folgenden gezeigt werden soll, eine naturgemässe.

Es ist bekannt, dass viele Substanzen, denen eine grosse und mit wachsender Temperatur steigende Löslichkeit eigen ist, die Neigung haben, bei rascher Verdunstung des Lösungsmittels oder bei sinkender Temperatur gesättigter Lösungen in kurzer Zeit viel feste Substanz auszuscheiden und in Folge dessen unvollkommene Krystallisationen, oder, was dasselbe sagen will, discontinuirliche Wachsthumsformen zu liefern. Dieses gilt erfahrungsmässig auch für Chlorkalium. Um nun zu erfahren, ob jenes nach den trigonalen Zwischenaxen indicirte Wachsthum der Chlorkaliumkrystalle auch in solchen discontinuirlichen Propagationsformen zu erkennen sei, und somit eine directe Bestätigung fände, operirte ich mit reinen, wässrigen und concentrirten Lösungen dieser Substanz.

Eine bei höherer Temperatur gesättigte, erkaltende Chlorkaliumlösung scheidet nicht direct durchsichtige, den Raum continuirlich erfüllende Hexaëder ab, sondern sogenannte Krystallgerippe, welche sich ferner erst, bei sehr langsamer Massenabscheidung zu vollkommenen Krystallen ergänzen. Diese Krystallgerippe sind nun insofern von hohem Interesse, inwiefern sie den eigentlichen Bau des Krystalls, seine Propagationsrichtungen, mit einer nichts zu wünschen übrig lassenden Deutlichkeit vor Augen führen. Man erkennt zunächst, dass bei der ersten Massenabscheidung aus der Lösung die fernerweitig ausgeschiedene nicht etwa nach allen Richtungen hin gleich- oder ungleichwerthig angezogen wird, sondern dass nur wenige geradlinige Richtungen vorhanden sind, nach denen das Wachsthum fortschreitet. Diese Richtungen sind für Chlorkalium unter den hier erörterten Bedingungen diejenigen, welche durch die trigonalen Zwischenaxen ausgedrückt werden. In der That bilden sich zunächst Balken aus, welche bei normaler Bildung solcher Krystallgerippe, die vier, sich im Centrum eines Würfels schneidenden trigonalen Zwischenaxen verkörpern. Diese mögen als Balkensysteme erster Ordnung von denen zweiter, dritter bis nter Ordnung, welche successive von einander auslaufen, unterschieden werden. Die Balken jeder Ordnung erscheinen bei näherer Untersuchung aus kleinen Würfeln zusammengesetzt, die alle unter sich und mit dem zu bildenden Krystallindividuum in durchgreifendem Parallelismus stehen. Dieses Verhältniss ist in Fig. 9 für die Balken erster Ordnung dargestellt. Da sich nun jedes Molekül, welches in den trigonalen Zwischenaxen liegt, wie ein Krystallisationscentrum verhält, so kann die Substanz des Chlorkaliums auch von jedem dieser Punkte aus neue Masse, wiederum in den Richtungen der trigonalen Zwischenaxen anziehen; und da jedes neu ausgeschiedene Molekül in den Balkensystemen neuerer Ordnungen sich ebenso verhält, so sieht man ein, wie derganze Chlorkaliumkrystall als ein den Raum continuirlich erfül-

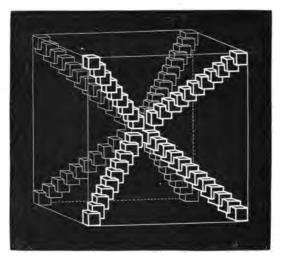


Fig. 9.

lendes Individuum erscheint, dessen Masse nach vier geradlinigen positiven und negativen Richtungen durch maximale Anziehungen zusammengehalten wird. Wenn in den Balkensystemen nur einzelne Punkte gleichzeitig sich wie Krystallisationscentra verhalten, so entstehen die discontinuirlichen Wachsthumsgestalten oder die Krystallgerippe. Es ist den Chemikern und Mineralogen bekannt, dass die letzteren sich leicht unter Umständen bilden, bei denen die Massenabscheidungen aus Lösungen mit grosser Geschwindigkeit geschieht, also bei rascher Temperaturänderung oder Verdunstung von Lösungen, wie auch bei Sublimationen oder raschen Erstarrungen geschmolzener Körper. Bei langsamer Massenabscheidung aber bilden sich continuirlich gewachsene Krystalle, und Krystallgerippe ergänzen sich zu ganzen Krystall-In letzterem Falle beobachtet man gewöhnlich, dass mit wachsender Entfernung vom Krystallcentrum die Balkensysteme zahlreicher werden und bei ruhigerem Wachsthum das Individuum peripherisch abschliessen, so dass das Krystallgerippe in seinen centralen Theilen erhalten bleibt oder in der Gestalt eines opaken Kerns in durchsichtigen Krystallen erscheint.<sup>1</sup>

Wenn aber auch in jeder trigonalen Zwischenaxe bei continuirlichem Wachsthum jeder Punkt als ein Krystallisationscentrum angenommen werden kann, so ist damit nicht behauptet, dass sich auch jeder materielle Punkt in diesen Axen genau wie der Mittel-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Solche Wachsthumserscheinungen finden sich an natürlichen Krystallen in sehr ausgedehnter Weise und sind vom geologischen Standpunkte aus von nicht geringer Wichtigkeit. Es ist klar, dass wenn ein Krystall in seiner Lösung wächst und mehr oder weniger deutlich ausgebildete Discontinuitäten in seiner Masse birgt, diese in ihren freien, durch Balkensysteme begrenzten Räumen mit dem Lösungsmittel erfüllt sein müssen. auch die Bedeutung des Decrepitationswassers und der Wassereinschlüsse in Bergkrystallen, welche in krystallographisch geordneten Schaaren ihre Masse durchschwärmen. Opake Modificationen durchsichtiger Körper, wenn sie nicht durch Einschlüsse erzeugt werden, sind gewöhnlich in ihrer Masse discontinuirlich gewachsene Krystallisationen, in Folge dessen porös und von Wasser durchdringbar. Salpetersaures Bleioxyd aus einer heissen, gesättigten Lösung durch Abkühlung abgeschieden, bildet porzellanartig-weisse Oktaëder, die bei niederen Temperaturen, und langsam weiter wachsend, in wasserhellem Zustande sich fortbilden. Aehnlich findet man in der Natur Albite, die im Innern porzellanartig, im Aeussern wasserhell sind. Aehnliches zeigt sich bei Apophyllit und vielen anderen Mineralien. Bei Feldspathen aber scheint ein poröser Kern und eine dichtere Hülle sehr häufig vorzukommen. Dieses giebt sich durch die Art zu erkennen wie sie zersetzt und umgewandelt werden; denn, wenn das Innere eines Feldspathkrystalls durch anfängliches discontinuirliches Wachsthum einen hohen Grad von Porosität besitzt, und durch spätere, nach der Vollendung des Krystalls entstandene Sprünge für zersetzende oder umwandelnde Agentien aufgeschlossen wird, so pflegt, wegen der feinen Vertheilung der Feldspathsubstanz. oder wegen ihrer grossen dargebotenen Oberfläche die Umwandlung von innen zu beginnen und nach aussen fortzuschreiten. Nicht selten findet man Pseudomorphosen, die im Inneren vollendet und äusserlich unvollendet sind: Albin ist sehr häufig ein durchsichtiger Apophyllit mit einem Kern von kohlensaurem Kalk. Wie Hitze auf Grund des Vorhandenseins von Lösungseinschlüssen ein Zerspringen der Krystalle bedingen kann, so kann selbstverständlich auch der Frost durch Ausdehnung des Wassereinschlusses dasselbe thun. Daher vielleicht mit die verschiedene Verwitterungsfähigkeit verschiedener Feldspathvarietäten.

punkt des Krystallindividuums verhielte. Denn es ist denkbar, dass der Mittelpunkt des Krystalls gar keinen materiellen Punkt, d. h. gar kein Molekül enthält, sondern dass sich um das ideale Centrum eine Atom- oder Molekülgruppe constituirt habe, deren Anziehungsmaxima nach den trigonalen Axen in den positiven und negativen Halbaxen eine differente Bedeutung gewinnen. Und so scheint es sich in der That zu verhalten. Um dieses Verhältniss klar darzulegen, mag zunächst der geometrische Character des trigonalen Axenkreuzes erörtert werden.

In Fig. 10 ist das discontinuirliche Wachsthum des Chlorkaliumwürfels nach einer grossen Zahl von Beobachtungen bis zu

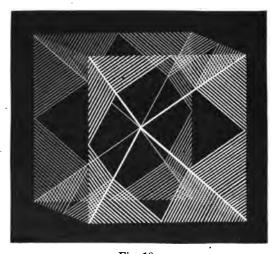


Fig. 10.

den Verzweigungssystemen zweiter Ordnung ausgeführt worden. Für die Verzweigungen dritter, vierter und nter Ordnung würde die Zeichnung zu complicirt geworden sein; so wie sie gegeben, reicht sie übrigens vollständig zur Erklärung des zu Deducirenden aus. Einfache Betrachtungen lehren, dass sich die trigonalen Axen im Krystallcentrum unter Winkeln von 109° 28' und 70° 32' schneiden. Denn setzt man die Würfelkante = 1, so ist die Diagonale der Würfelfläche = 1/2 und die trigonale Zwischen-

Es ist aber  $\frac{1}{\sqrt{2}} = tg + \alpha$ , d. h. die Tangente des Malben Durchschnittswinkels zweier trigonalen Zwischenaxen; das ist auch gleichzeitig die Cotangente des halben Neigungswinkels zweier in einer Kante sich schneidenden Oktaëderflächen. Durch je zwei trigonale Axen gelegte Ebenen verhalten sich wie auf den Mittelpunkt transportirte Rhombendodekaëderflächen. Diese schneiden sich zu je dreien in einer jener Axen unter 120° oder über die Axen hinaus erweitert, unter 60°. Sie sind die projicirenden Ebenen der trigonalen Zwischenaxen. In diesen Ebenen liegen nun die Balkensysteme zweiter Ordnung, welche wegen des Parallelismus mit den übrigen Zwischenaxen unter 70° 32' von den Balken erster Ordnung auslaufen. Wenn sich nun jeder Punkt eines Balkens erster Ordnung wie ein Mittelpunkt des Krystalls verhielte, so müsste er Balken zweiter Ordnung hervorbringen, welche nicht allein nach der positiven, sondern auch nach der negativen Richtung Winkel von 70° 32' mit jenen einschliessen, und eine solche Erscheinung habe ich bei Chlorkalium nicht beobachten können. Stets schossen die Balken zweiter Ordnung so aus denen erster Ordnung hervor, dass eine durch erstere gelegte Ebene die trigonale Zwischenaxe mit einer Würfelkante verband. Es entstehen dadurch dreigliedrig geflügelte Systeme von Fiedern, deren Ebenen sich unter 120° schneiden, und innerhalb welcher · Ebenen die Balkensysteme zweiter Ordnung den Winkel von 70° 32' mit dem Balken erster Ordnung derart einschliessen, dass dieser spitze Winkel nach der Wachsthumsrichtung hin gelegen An diesen Eigenthümlichkeiten ist das trigonale Wachsthum von Körpern, selbst in dendritischen Gestalten praktisch leicht wieder zu erkennen. Der vom Mittelpunkt negativ auslaufende Balken erster Ordnung verhält sich durchaus symmetrisch in Bezug auf den Mittelpunkt, indem die Balken zweiter Ordnung parallel, aber nach entgegengesetzter Richtung mit denen am positiven wachsen. Es zeigt sich somit bezüglich des Wachsthums nach den trigonalen Axen in der Ausbildung desselben Balkens erster Ordnung nach der positiven und negativen Richtung vom Mittelpunkt des Krystalls aus gerechnet, gewissermassen eine Polarisation, vermöge welcher die Balkensysteme zweiter Ordnung stets nach

den Würfelkanten gerichtet sind und nie nach der entgegengesetzten Richtung, in welche sie eine Diagonale der Würfelfläche treffen würden. Wie sich die Balken zweiter Ordnung zu denen erster Ordnung verhalten, so auch die dritten zu denen zweiter Ordnung u. s. w.

Es scheint indessen doch Umstände zu geben, unter denen jene angedeutete Polarisation des beschriebenen Wachsthums aufgehoben wird, und alsdann die bekannten Penetrationszwillinge erzeugen, welche eine trigonale Zwischenaxe als Drehungsaxe haben und bei denen das eine Individuum gegen das andere um 180° gedreht ist. Solche kommen auch am Chlorkalium vor; es wird später die Rede davon sein.

Ueberblickt man nochmals die in diesem Abschnitt niedergelegten Erfahrungen, so ergiebt sich aus ihnen:

- dass ein vollkommen ausgebildeter Chlorkaliumkrystall durch maximale Anziehung seiner Masse nach den vier trigonalen Zwischenaxen mit gleicher Intensität gewachsen ist:
- 2) dass die freien Verzerrungen von Krystallen, d. h. diejenigen, welche nicht durch zufälligen Contact mit anderen Körpern gezwungen entstanden sind, als Wachsthumsformen zu betrachten sind, die nicht nach allen, sondern nur nach einzelnen gleichwerthigen Richtungen zur Ausbildung gekommen sind; dass also auch umgekehrt die freien Verzerrungen als Merkmale für die Propagationsrichtungen von krystallisirenden Substanzen angesehen werden können;
- 3) dass die dendritischen und federförmigen Krystallisationen discontinuirlich ausgebildete Krystallindividuen oder Theile derselben repräsentiren, und dass in ihren Verzweigungen die maximalen Anziehungsrichtungen der krystallisirenden Substanz direct vor Augen geführt werden.

Da diese Erfahrungen an der Substanz des Chlorkaliums gemacht sind, so muss es von Interesse erscheinen zu untersuchen, ohnauch andere, dem regulären Systeme angehörende Körper dieselbe Wachsthumsart oder irgend welche andere wahrnehmen lassen. Dass es andere Wachsthumsarten in diesem Systeme giebt, ist bekannt; ja bei Weitem die meisten unvollkommen krystallisirenden, zur gestrickt-krystallinischen, dendritischen oder federförmigen Ausbildung geneigten regulären Körper zeigen wesentlich von denen des Chlorkaliums verschiedene discontinuirliche Bildungen, welche sowohl im Mineralreich aufgefunden werden, als auch bei sogenannten künstlichen Krystallisationen hergestellt werden können. Eine der ausgezeichnetsten Substanzen von der Art ist der Salmiak, dessen Wachsthumsverhältnisse im Folgenden besprochen werden mögen.

#### 2. Krystallisationsversuche mit Salmiak.

Wie schwierig es ist von Salmiak gute Krystalle zu erzielen, weiss Jeder, der sich mit solchen Versuchen beschäftigt hat. dessen gelingt es doch unter Bedingungen, welche die Verdunstung des Lösungsmittels verzögern oder verhindern, oder welche die Lösung des Salmiaks sehr schwer beweglich machen. Ich erhielt so z. B. zwar sehr kleine, aber gut ausgebildete Leucitoëder durch längere Aufbewahrung einer spirituösen Salmiaklösung, in welcher sich ein bis an die Oberfläche ragender Rollkegel von festem Salmiak befand, in einem geschlossenen Gerässe, welches den Temperaturschwankungen des Zimmers ausgesetzt war. Die kleinen ausgebildeten Krystalle setzten sich in Gestalt einer durch die Lösung begrenzten Zone an der inneren Glaswand ab. Löst man Salmiak in Gummischleim und überlässt das Gemisch der freiwilligen Verdunstung so bilden sich anfangs zwar dendritische Gestalten aus, die aber an ihren Enden im Verlauf längerer Zeit grosse Krystalle zur Ausbildung bringen, welche mit den sogenannten Noellner'schen Salmiakkrystallen identisch sind. einer urinösen, mit Gummischleim versetzten Salmiaklösung erhielt ich ziemlich grosse Würfel.

Operirt man mit reinen, wässerigen Lösungen, so gelingt es nicht, kenntliche, continuirlich gewachsene Gestalten zu erhalten; dagegen bilden sich sehr leicht discontinuirliche Wachsthumsformen, die bei niederen Temperaturen, also bei geringerer Erkaltungsgeschwindigkeit ausgeschieden, mit einer Feinheit und Eleganz auftreten, dass der krystallographischen Deutung kein Spielraum übrig bleibt. Jedes Balkensystem erscheint im Sinne eines Krystallindividuums orientirt. Zuerst verkörpert sich das regu-

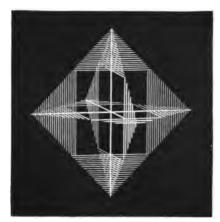


Fig. 11.

läre, oktaëdrische Axenkreuz, von welchem nur successive die Balken zweiter, dritter bis nter Ordnung stets unter 900 gegen einander gerichtet, anschiessen. In Fig. 11 ist diese oktaëdrische Wachsthums-. weise innerhalb eines Oktaëders in F. 12 innerhalb eines Würfels schematisch dargestellt. In Salmiak sind aberdieAnziehungsmaxima nach drei im Raume senkrecht zu einander stehen-

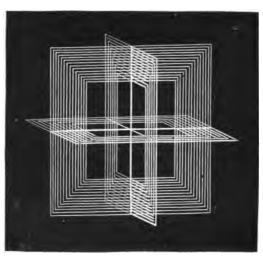


Fig. 12.

den Richtungen mit gleicher Intensität vorhanden. Da diese Rich-

tungen durch die Hauptaxen des regulären Oktaëders repräsentirt werden, so kann man diese Art des Wachsthums als das oktaëdrische bezeichnen.

Auch in den Verzerrungen der Salmiakkrystalle giebt sich ihr oktaëdrisches Wachsthum zu erkennen. So z. B. in den aus Gaswasser dargestellten Noellner'schen Krystallen, welche als tetragonale Trapezoëder erscheinen, und Verzerrungen der Formen  $3\ O\ 3$  oder  $\frac{\pi}{4}\ O\ \frac{\pi}{2}$  nach einer oktaëdrischen Hauptaxe sind.

#### 3. Bedeutung der Krystallaxen.

Wenn man die Krystallaxen im Allgemeinen als Richtungen gleicher Ausbildung zu definiren pflegt, so hat man mit dieser Definition bisher nur die geometrische Erscheinungsweise des Krystalls als von gewissen Symmetrielinien abhängig auszudrücken gesucht. Eine erweiterte, und zwar eine im Sinne der Molekularmechanik ausgedehnte Bedeutung gewinnen die Krystallaxen durch die einfache Betrachtung, dass sie auch mit den Wachsthumsrichtungen, das heisst mit den Richtungen stärkster Anziehung der Moleküle identisch sind.

Im regulären System unterscheidet man drei Arten von Axen. Ihre Lage tritt am einfachsten an der allgemeinen regulären Gestalt, am Hexakisoktaëder hervor. Es sind nämlich die drei oktaëdrischen Axen, welche die gegenüberliegenden achtflächigen Oktaëderecken verbinden, ferner die vier trigonalen Zwischenaxen, welche die sechsflächigen hexaëdrischen Gegenecken, und endlich die sechs rhombischen Zwischenaxen, welche die vierflächigen gegenüberliegenden Mittelecken mit einander verbinden. Wenn in den vorigen Capiteln das Wachsthum regulärer Krystalle nach den trigonalen und oktaëdrischen Axen positiv constatirt ist, so liegt auch die Wahrscheinlichkeit vor, dass Krystalle desselben Systems nach den rhombischen Zwischenaxen wachsen können. Das Wachsthum in diesem letzteren Sinne ist schematisch

<sup>1</sup> Vgl. NAUMANN, in J. pr. Chem. L. 11.

in Fig. 13 gezeichnet. Ich habe mir viele Mühe gegeben es in der Natur oder bei künstlichen Krystallisationen in Gestalt von Krystallgerippen zu entdecken, aber es ist mir in dieser Form nicht gelungen. Es ist auch wahrscheinlich, dass eine Wachsthumsweise um so eher continuirlich erscheint, nach je mehr gleichwerthigen Richtungen sie stattfindet; in Folge dessen müsste

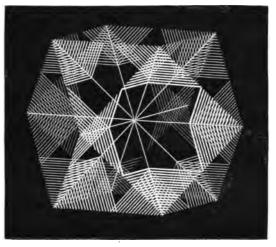


Fig. 13.

auch die oktaëdrische am häufigsten, die trigonale seltener, aber die rhombische am seltensten realisirt sein, was nach den bisher gemachten Erfahrungen auch stimmt. Ist es aber wahr, dass durch die freien Verzerrungen auch die Propagationsrichtungen wachsender Krystalle indicirt werden, so hätten wir für den Beweis der Existenz eines rhombischen Wachsthums regulärer Substanzen auch rhombische Verzerrungen beizubringen, wenn rhombische Gerippe nicht aufzufinden sind. Sehen wir uns nach solchen Bildungen um, so finden wir sie z. B. beim Rothkupfererz, Spinell, Magneteisenstein und Bleiglanz verwirklicht, in Folge dessen das reguläre Oktaëder dieser Mineralkörper wie eine rhombische Combination  $\infty P.\check{P} \infty$ , oder  $\check{P} \infty$ .  $\bar{P} \infty$  aussieht 1, oder in

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vgl. Naumann, Lehrb. d. reinen u. angew. Krystallogr. Leipzig 1830 Bd. II, pag. 176.

Folge dessen das Rhombendodekaëder des Granats scheinbar zu einer rhombischen Combination  $P. \infty \stackrel{\smile}{P} \infty . \infty \stackrel{\smile}{P} \infty$  wird.

Erst in der letzten Zeit, nachdem diese Abhandlung im Manuscript nahezu vollendet war, ist es mir möglich geworden, einen positiven Beweis für die Existenz des rhombischen Wachsthums aufzufinden, und zwar am Ammoniak-Alaun. Ich habe die Darstellungen der betreffenden Erscheinungen seitdem so oft mit demselben Erfolg wiederholt, dass ich auch für das Gelingen Jedem bürgen kann, der den Versuch in der nachfolgenden Weise anstellt. Es lag mir daran das Wachsthum des kubischen Alaunes, der nach den Untersuchungen von Loewel<sup>2</sup> dieselbe Zusammensetzung hat, wie der oktaëdrische, kennen zu lernen. In Folge dessen füllte ich ein grösseres Becherglas mit einer heiss gesättigten Alaunlösung und setzte portionenweise kaustisches Kali hinzu, so lange bis der sich bildende Thonerdeniederschlag noch von der heissen Alaunlösung wieder gelöst wurde. Grenze dieser Reaction erreicht war, d. h. als der Thonerdeniederschlag nicht mehr gelöst wurde, überliess ich die Flüssigkeit der Krystallisation. Am nächsten Tage hatten sich ganz scharf ausgebildete reine Oktaëder ausgeschieden und keine Würfel. Ich löste diese Oktaëder wiederum durch Erwärmen der Flässigkeit. Aber diese blieb dabei nicht klar, sondern trübte sich stark, und so schied sich ein mikrokrystallinischer Niederschlag ab, von fein lamellärer Beschaffenheit, so dass in den Strömungen die Krystallblättchen wie feinschuppiger, suspendirter Glimmer, das Licht schaarenweise reflectirten. Ich goss die trübe Alaunlösung nun in eine Porzellanschale und stellte sie zur Krystallisation. Nach 24 Stunden hatten sich wiederum Oktaëder, in Combination mit Würfel und Rhombendodekaëder abgesetzt, welche sich meist in Gestalt von Oktaëdersegmenten auf den feinschlammigen Absatz von basisch-schwefelsaurer Thonerde aufgelagert hatten. Die Auflagerungsfläche bot nun die interessante Erscheinung dar, dass sie

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vgl. Naumann, Lehrb. d. reinen u. angew Krystallogr Leipzig 1830. Bd. II, p. 177.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Compt. rend. XXXVI. 595. Vergl. Jahresb. v. Liebig und Kopp. 1853. 349.

theilweise Wachsthumsfortsätze in den Schlamm hinein wahrnehmen liess, welche in Gestalt dicker Balken, die sich unter 60° schneiden, auftraten und fernere Verzweigungen höherer Ordnungen erkennen liessen, welche mit möglicher Naturtreu in Fig. 14

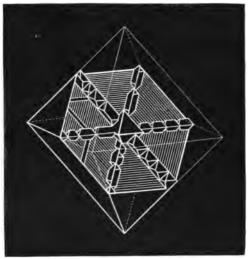


Fig. 14.

gezeichnet worden sind. Auch waren mitunter Rudimente von Balken zu erkennen, welche sich in den Richtungen nach den Mittelpunkten der fehlenden, in der Zeichnung angedeuteten Oktaëderkanten aus der Ebene des Segmentes erhoben. Sowohl jene Zeichnungen auf der Fläche, wie diese Erhebung der Stumpfe sind aber nur bei rhombischem Wachsthum möglich.

Ich vermuthe, dass diese Erscheinungen dieselben sind, welche früher auch mein Bruder Wilhelm am Alaun beobachtet hat und als für die Beurtheilung der Struktur der Alaunkrystalle beachtenswerth (Journ. pr. Chem. XLI. p. 83) folgendermassen beschrieb: "Ich erhielt eine Anzahl von Alaunkrystallen, welche sehr ausgebildete Rhombendodekaëderflächen und Würfelflächen hatten und auf der aufsitzenden und unebenen Fläche drei sich im Mittelpunkte des Krystalls schneidende geradlinige, etwa 1/4 Linie breite Strahlen zeigten, welche die sechs Ecken der Fläche, auf der

der zur sechsseitigen Tafel verkürzte Krystall ruhte, zu je zwei verbanden. Diese Strahlen unterbrachen die gleichfalls etwa <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Linie breiten Einlagerungen zwischen denselben und letztere liefen mit den Seiten der sechsseitigen aufliegenden Flächen parallel." Man vergleiche hierzu die Figur 14.

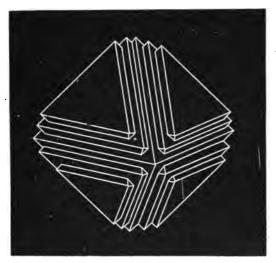


Fig. 15.

Alle so gewachsenen Krystalle liessen constant Eigenthümlichkeiten erkennen, welche möglicherweisse für die Erkennung rhombisch gewachsener Krystalle Merkmale sind. Während nämlich unvollkommen ausgebildete Oktaëder, die oktaëdrisch wuchsen, häufig treppenartig vertiefte Flächen zeigen, trigonal gewachsene Würfel ebenso vertiefte Würfelflächen, so waren bei diesen rhombisch gewachsenen Krystallen die Oktaëder alle lamellär und treppenartig erhöht. Vgl. Fig. 15.

Es ist nämlich denkbar, wenn man die schematische Zeichnung des rhombischen Wachsthums (Fig. 13) betrachtet, dass, wenn die dreiseitigen Pyramiden, welche am Kubo-Oktaëder eine Oktaëderfläche zur Basis haben und das Krystallcentrum zur Spitze, nur die Hälfte des Inhaltes besitzen, als die vierseitigen Pyramiden,

deren Basis eine Würfelfläche und deren Spitze ebenfalls das Centrum ist, dass dann die drei begrenzenden Balken der dreiseitigen Pyramiden diese rascher mit Substanz anfüllen, als die vier Balken den inneren Raum der vierseitigen Pyramiden, und dass dieses Wachsthum sich durch eine Erhebung der Oktaëderflächen bei grösserer Wachsthumsgeschwindigkeit zu erkennen giebt. Aehnlich sind auch die Kubo-oktaëdrischen Formen gebaut, die man in Combination mit Pentagondodekaëderflächen erhält, wenn man Alaun aus starker Salzsäure krystallisiren lässt.

Die Abscheidung von Krystallen auf schlammiger Grundlage dürfte übrigens als eine Methode zu betrachten sein, um die Wachsthumsrichtungen von Krystallen ausfindig zu machen.

Erst später, nachdem aller oktaëdrische Alaun aus der basischen Lösung ausgeschieden war, schossen kleine Würfel an. Auf diese will ich hier nicht weiter eingehen, nur bemerken dass diese kein neutraler, sondern ein basischer Ammoniakalaun waren.

Ueber die berechtigte Frage: ob ein und derselbe Krystall, je nach seiner Gestalt nur in der Richtung einer Axe, oder auch gleichzeitig nach zweien oder dreien wachsen könne, habe ich bis jetzt keinen thatsächlichen Anhalt gewinnen können; ebenso wenig darüber, unter welchen Bedingungen einfache Formen, und unter welchen Combinationen entstehen. Es muss die Lösung dieser Fragen der künftigen Forschung vorbehalten bleiben.

# 4. Veränderlichkeit der Wachsthumsrichtungen derselben Substanz unter veränderten Bedingungen.

Das Wachsthum einer und derselben regulär krystallisirenden Substanz ist nicht unter allen Verhältnissen dasselbe. Es giebt nachweisbar Umstände, unter denen z. B. die gewöhnlichen maximalen Anziehungsrichtungen des Chlorkaliums in die oktaëdrischen des Salmiaks, ebenso diese in die trigonalen des Chlorkaliums umschlagen können. Fälle der Art werden in chemischen Laboratorien nicht selten beobachtet, denn mehrfach findet man in der Literatur erwähnt, dass Chlorkalium oft in Gestalten

erscheine, welche aus dem Würfel, durch Verzerrung nach einer seiner oktaëdrischen Axen ableitbar sind. Solche Formen, oft sehr lang und haarförmig, lassen sich auch aus reiner Lösung des Chlorkaliums absichtlich hervorbringen, wenn auch unter Bedingungen, welche mir bis jetzt noch nicht streng analysirbar sind. Ich habe sie oft erhalten, wenn eine siedend heiss gesättigte Chlorkaliumlösung rasch erkaltete; auch dann, wenn eine gesättigte heisse Lösung bei derselben höheren Temperatur durch Verdampfung des Wassers Krystalle ausschied.

In allen diesen Fällen entstanden nicht nur jene langen quadratisch-prismatischen Balken, sondern auch Verzweigungen derselben nach allen drei oktaëdrischen Axen, so dass das reguläre Axenkreuz in der Chlorkaliumsubstanz verkörpert war. Solche Präparate bewahre ich noch in meiner Sammlung auf.

Den Salmiak ebenso auf directem Wege in das trigonale Wachsthum überzuführen ist mir noch nicht gelungen. Indessen sind Verzerrungsformen von Salmiakkrystallen bekannt, welche als regulär sechsseitige Prismen mit skalenoëdrischen und stumpfrhomboëdrischen Endflächen erscheinen. Diese Formen sind offenbar Verzerrungen des Ikositetraëders 202 nach der trigonalen Zwischenaxe, ganz analog den früher beschriebenen Verzerrungen ähnlicher Formen (nämlich 404) des Chlorkaliums. Für die Form 2 0 2 aber geht das spitze Rhomboëder in der hexagonalen Stellung in das Prisma über, denn substituirt man z. B. dieselben Flächen  $F_1$  und  $F_{11}$  des spitzen Rhomboëders, welche sich bei Chlorkalium unter 67°7' schnitten, mit den aus ihren Gleichungen ableitbaren Parametern m=2 in die Cosinusgleichung, so erhält man  $\cos W = \frac{1}{2} = \cos 60^{\circ}$ , und das ist nur möglich, wenn die oberen und unteren Polkanten des Rhomboëders zu Kanten des hexagonalen Prismas werden. Die Gleichung einer dieser Prismenflächen, z. B. der von der speciellen Lage

 $-\frac{x}{2} - \frac{y}{2} + z = 1$  mit den Gleichungen der trigonalen Zwischenaxe des Oktanten der positiven Halbaxen, also mit den Gleichungen x - y = o, z - x = o combinirt, giebt für die Coordinaten des Durchschnittspunktes:  $x = y = z = \frac{1}{2} = \infty$ , d. h. also: die Flächen von jener Lage sind für die Form 2 O2 mit der trigona-

Knop, Molekularconstitution.

len Zwischenaxe parallel. Eine solche Verzerrung ist in Fig. 16 abgebildet und aus Rammelsberg's Handbuch der krystallographischen Chemie pag. 41 entnommen.

Von grossem Interesse für die Beweisführung, dass Salmiak unter Umständen genau wie Chlorkalium wachsen kann, ist aber



Fig. 16.

eine von Naumann 1 beschriebene Krystallisation jener Substanz. Bei der Zersetzung von euchronsaurem Ammoniak durch Salzsäure waren in Woehler's Laboratorium nach langsamem Verdunsten der Salmiaklösungen Krystalle gebildet worden, welche Wöhleran Naumann übersandte. Dieser bestimmte daran zunächst Rhomboëder von 67°7' Polkantenwinkel, also Verzerrungen des Ikositetraëders 404 nach der trigonalen Zwischenaxe: ausserdem fanden sich noch an der Form skalenoëdrische Zuschärfungen der Polkanten durch Flächen des Tetrakishexaëders  $\infty$  03.

Bekannnt ist es auch. dass aus

unreinen Lösungen des Salmiaks, wie sie z. B. bei der Aufbereitung des Gaswassers erhalten werden, Zwillinge anschiessen, welche durch Penetration zweier Würfel, deren einer um eine trigonale Zwischenaxe verwendet ist, gebildet sind. Dieselben Zwillinge erhielt ich auch von Chlorkalium, als ich eine urinöse mit Leim versetzte salzsaure Lösung desselben der freiwilligen Verdunstung überlassen hatte. Alle ausgeschiedenen Individuen waren nach demselben Zwillingsgesetz zu je zweien verwachsen.

Es folgt also aus allen diesen Erscheinungen, dass die Wachsthumsrichtungen derselben Substanz unter verschiedenen äusseren Umständen veränderlich sind. Würfel von Chlorkalium und solche von Salmiak, welche also geometrisch ähnlich oder con-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> J. pr. Chem., L. 310.

gruent sind, können demgemäss ihrer inneren Struktur, ihrer Bauweise nach sehr verschieden oder auch gleich sein. Es ist denkbar, dass sich diese Verschiedenheiten oder Identitäten des Wachsthums derselben Substanz in Modificationen ihres optischen, thermischen oder elektrischen Verhaltens offenbaren.

# 5. Vorkommen discontinuirlicher Wachsthumsformen an anderen, künstlich und natürlich krystallisirten Substanzen.

Die bisher beschriebenen Wachsthumserscheinungen wurden vorzugsweise an den Substanzen des Chlorkaliums und des Chlorammoniums beobachtet. Es lag nun nahe, die aus den Beobachtungen an ihnen gewonnenen Grundsätze auch auf andere unvollkommene Krystallisationsgebilde anzuwenden. Als geeignete Objecte hierfür bieten sich die sogenannten gestrickt-krystallinischen und dendritischen Mineralbildungen dar, welche ia im Wesentlichen auch nichts anderes als ungestörte oder mehr oder minder gestörte Propagationsformen krystallinisch wachsender Massen sind, und welche auch besonders häufig an solchen Körpern vorzukommen pflegen, die dem regulären System angehören. Uebrigens findet man sie auch an nicht regulären Substanzen, wiewohl nicht so häufig, und die Interpretation ihrer Wachsthumsformen leidet insofern an gewissen Unsicherheiten, als ihre Wachsthumsrichtungen voraussichtlich nach verschiedenen Dimensionen nicht mehr, wie im regulären System gleichwerthig sind, sondern die Verschiedenwerthigkeit der Grundparameterverhältnisse ie nach dem allgemeinen geometrischen Charakter des Systems, welchem sie angehören, bedingen.

- a. Reguläre Wachsthumsformen. Sie finden sich oft und sehr deutlich ausgebildet an folgenden Substanzen:
  - Gediegenes Silber. Es dürfte kaum eine grössere Mineraliensammlung existiren, welche nicht ausgezeichnete dendritische und gestrickt-krystallinische Wachsthumsformen dieses Metalls aufzuweisen hätte. Wenn solche sich mit einiger Regelmässigkeit ausgebildet haben,

beobachtet man sehr gewöhnlich das oktaëdrische Wachsthum an ihnen; es ist leicht an der durchaus rechtwinkligen Verzweigungsart ihrer Balkensysteme kenntlich. Mitunter jedoch trifft man auch solche Formen an, welche von einem Balken aus jenes dreiflügelige Fiedersystem in ausgezeichneter Weise darstellen, wie es für das trigonale Wachsthum als charakteristisch entwickelt wurde, und welches sich so wie in Fig. 10 pag. 54 an einer Würfelecke gestaltet. Es scheint als ob nach verschiedenen Fundorten, vielleicht nach verschiedenem Zusammenvorkommen des gediegenen Silbers mit anderen Mineralien beiderlei Wachsthumsformen sich gesondert haben, so dass man als Ursache ihrer differenten Ausbildungsweise abweichende Zusammensetzungen der ursprünglichen Lösungen annehmen dürfe.

- 2) Speiskobalt. Dieses sich so häufig in unvollkommenen Krystallgebilden darbietende Mineral lässt gewöhnlich rechtwinklige Systeme von Balken wahrnehmen. Indessen bewahre ich ein Handstück auf, an welchem das trigonale Wachsthum in der vortrefflichsten Weise hervortritt. Speiskobalt und gediegenes Silber bewahrheiten demnach auch den an Chlorkalium und Salmiak gewonnenen Grundsatz, dass dieselbe Substanz bedingungsweise verschiedenes Wachsthum haben kann. Es ist wahrscheinlich, dass in ausgedehnten Sammlungen noch viele andere Beweise dafür aufgefunden werden.
- 3) Gediegenes Eisen (Roheisen) ist nicht selten in Krystallgerippen beobachtet worden, welche in ihren Umrissen das reguläre Oktaëder erkennen lassen, und welche nur aus rechtwinkligen Balken erster, zweiter und dritter Ordnung, mit abnehmenden Graden der Vollkommenheit zusammengesetzt sind. So weit meine Erfahrung reicht, habe ich daran nur oktaëdrisches Wachsthum gesehen.
- 4) Rothkupfererz (Kupferblüthe). Oktaëdrische Wachsthumsformen dieses Minerals gehören an gewissen Fundorten zu den zierlichsten Krystallisationserscheinungen des Mineralreichs. So z. B. zu Rheinbreitenbach und auf der

Matchless-Mine in Damaraland (Süd-Afrika)¹ u. a. O. Die rechtwinkligen und rechtwinklig gegeneinander gerichteten Balken, die nicht selten an ihren Enden oktaëdrische und dodekaëdrische Combinationen tragen, gaben bekanntlich früher Veranlassung zur Annahme von Di-, ja sogar Trimorphie des Kupferoxyduls. Die Balkensysteme sind oft äusserst fein und complicirt, lassen aber stets einen nach den Würfelflächen orientirten, sammtartigen Lichtreflex beobachten und sind innerhalb solcher Systeme stellenweise zu regulären Krystallgestalten geschlossen, von denen aus das Balkensystem in ungestörtem Sinne fortgewachsen ist.

- 5) Bleiglanz wächst ebenfalls gewöhnlich oktaëdrisch und nicht selten in äusserst zarten, rechtwinklig-gestrickt-krystallinischen Systemen. Ein ausgezeichnetes Handstück, an welchem die fein gebauten rechtwinkligen Maschen des Bleiglanzes von dichter, gelber Zinkblende theils überdrust, theils ausgefüllt sind, verdanke ich der Gefälligkeit meines hochgeschätzten Freundes F. Sandberger in Würzburg. Es stammt von Welkenraedt.
- 6) Arsenige Säure scheint, wie sie in Oktaëdergerippen bei Röstprozessen mit arsenhaltigen Erzen auftritt, nach den oktaëdrischen Axen zu wachsen.
- 7) Blei zeigt wie Eisen Oktaëdergerippe.
- 8) Gediegenes Kupfer. Die Kupferdendriten sind in der Regel wenig für die Erkennung der Wachsthumsrichtungen geeignet, indessen scheinen mitunter sehr regelmässige vorzukommen, wie sie G. Rose von den Turjins'schen Gruben bei Bogoslowsk am nördlichen Ural beschreibt. Nach der Zeichnung, wie sie auch in Quenstedt's Handbuch der Mineralogie (2. Aufl. Tübingen 1863) pag. 572 gegeben ist, scheinen die dendritischen Formen dieses Vorkommens nach den trigonalen Zwischenaxen mit Verzweigungen unter 70° 32′ gewachsen zu sein.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Diese Bildungen habe ich in Jahrb. Min. 1861, 521 ff. beschrieben.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Reise i. d. Ural. I. 401.

stehender Sammlungen und durch die verhältnissmässig geringe Zahl von Beobachtungen beschränkt, welche ein Einzelner sich experimentell erwerben kann. Ich zweifle nicht, dass die Zahl neuer Thatsachen in dieser Richtung sich im Laufe der Zeit sehr vergrössern wird.

b. Nichtreguläre Wachsthumsformen. Wenn das Krystallwachsthum im regulären System nach drei, vier oder sechs geradlinigen und gleichwerthigen Richtungen vor sich geht, die Krystallisationskraft nach diesen Richtungen also mit gleicher Intensität arbeitet, so gewinnen in Krystallen anderer Systeme die maximalen Anziehungskräfte eine andere Bedeutung. Sie wirken entweder nach einzelnen oder nach allen Richtungen mit verschiedenen Intensitäten, während die Anziehungsrichtungen an sich erst durch eine grössere Zahl von Beobachtungen constatirt werden müssen. Solche Beobachtungen liegen nun bezüglich der anisometrischen Krystallsysteme in sehr ungenügender Anzahl vor, und wo sie, wie z. B. bei den hexagonalen Schneesternen, angefangen worden sind tragen sie meistens doch den Charakter der Unzulänglichkeit an sich, weil sie in dem angezogenen Falle sich wesentlich auf die Wachsthumsrichtungen der in einer Ebene liegenden drei gleichwerthigen Nebenaxen des hexagonalen Systems beziehen, und die vierte ungleichwerthige Richtung ganz ausser Betracht lassen. Aus der Betrachtung der Schneesterne ergiebt sich zwar der Parallelismus der Massenanziehungsrichtungen mit den Nebenaxen und es scheint aus den Gestaltungen des hexagonal-prismatischen sogenannten Rauhreifs die vierte Anziehungsrichtung der Hauptaxe parallel zu sein, aber nichts ist darüber auch nur andeutungsweise bekannt: ob nicht noch andere Wachsthumsrichtungen zwischen diesen Axen für andere hexagonale Combinationen oder Substanzen maassgebend sind. . hohem Interesse müssen ferner auch die klinometrischen Systeme bezüglich ihrer linearen Propagationsformen sein, insofern sie möglicherweise Argumente zur Entscheidung der Frage: ob die Annahme der schiefwinkligen Systeme oder die der rhombischen Hemiëdrie und Tetartoëdrie für sie naturgemäss ist, liefern.

#### 6. Mischungen von Chlorkalium und Chlorammonium. Bedingte Isomorphie beider Körper.

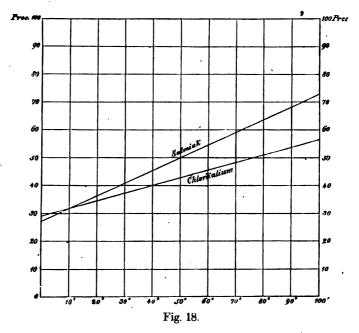
Die Bedingungen der Isomorphie verschiedener Körper sind bekanntlich gleiche oder sehr ähnliche Krystallform, ferner gleiche Molekulargruppirung oder, was dasselbe sagen mag, analoge chemische Constitution und endlich die Fähigkeit solcher Körper in jedem Verhältniss zusammen zu krystallisiren. Unter diesen Bedingungen ist die am bestimmtesten nachweisbare die Identität oder Aehnlichkeit der Krystallform. Die anderen beiden jedoch sind nicht selten hypothetischer Natur, und das gilt besonders für die atomistische Constitution, während das Zusammenkrystallisiren in vielen Fällen experimentell bestätigt werden kann, in anderen Fällen aber auch nicht. Aus dem Erfülltsein je zweier dieser Bedingungen schliesst man oft erst auf die dritte. z. B. die Feldspathe ihrer Krystallgestalt nach homöomorph erscheinen, wenn ferner auch die Analyse die gleichzeitige Gegenwart von Natron und Kalkerde, oder von Natron und Kali in ihnen constatirt, so ist die gleiche Molekularconstitution der Kalk-, Natron- und Kalifeldspathe nichtsdestoweniger eine Annahme, welche durch die schönen Untersuchungen von Streng<sup>1</sup>, denenzufolge sich in ihnen verschieden zusammengesetzte Atomgruppen von gleichem chemischen Wirkungswerth vertreten können, allerdings sehr wahrscheinlich gemacht wird. Andererseits, wenn Apatit, Pyromorphit und Mimetesit analoge chemische Constitution und gleiche Krystallform erkennen lassen, so ist doch die Eigenschaft des Zusammenkrystallisirens von Apatit mit Pyromorphit oder mit Mimetesit noch nicht wirklich bestätigt.

Ueber die Ursachen des Nichtzusammenkrystallisirens übrigens isomorpher Körper sagt H. Kopp<sup>2</sup>: "wenn zwei isomorphe Verbindungen in einem Lösungsmittel sehr verschieden löslich sind, gelingt die Darstellung von Krystallen, welche sie beide in

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vgl. Jahrb. Min. 1865. 411 und 513...

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Vgl. Phys. und theoret. Chemie. 2. Auflage. II. Bd. p. 139.

veränderlichen Verhältnissen enthalten, gewöhnlich nicht, weil von der weniger löslichen Verbindung sich alsdann fast schon Alles ausgeschieden hat, wenn die löslichere zu krystallisiren beginnt." Da nun Chlorkalium und Chlorammonium auch als isomorphe Körper gelten und beide in ihren Löslichkeitsverhältnissen nicht so sehr verschieden sind, so war es mir von Interesse, beide Körper isomorph in verschiedenen Verhältnissen gemischt krystallisiren zu lassen, um den Einfluss der einen oder der andern Substanz auf die Wachsthumsrichtungen der Mischung zu studiren.



Die hierauf bezüglichen Versuche mögen im Folgenden beschrieben werden, wiewohl sie noch mit gewissen Unsicherheiten behaftet sind. Diese Unsicherheiten liegen zum Theil darin, dass mir zu der Zeit, als ich diese Versuche anstellte, die von ALLUARD¹ bestimmte Löslichkeitscurve für Salmiak noch unbekannt, ich

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vgl. Jahresb. für Chemie v. H. Will. 1864, pag. 64. (Compt. rend. LIX. 500.)

also nicht im Stande war, sie mit der des Chlorkaliums, wie sie in Kopp's phys. und theoret. Chemie, 2. Aufl., II, p. 30, wahrscheinlich nach GAY-Lussac's Angaben, construirt ist, zu vergleichen. Vgl. Fig. 18 pag. 74. Auch scheint über das Löslichkeitsverhältniss beider Körper in Mischung noch gar keine Untersuchung vorzuliegen. Das habe ich um so mehr bedauern müssen, als ich nicht in der Lage war derartige Arbeiten durchzuführen und es doch nach Analogie mit anderen Salzlösungen sehr wahrscheiulich ist, dass auch die mittlere Eigenschaft der Löslichkeit von Chlorkalium und Chlorammonium wesentlich modificirt wird. Auf Grund dieser Verhältnisse musste ich mich mit ziemlich roh ausgeführten Versuchen begnügen, die aber nichtsdestoweniger zu einigen bemerkenswerthen Resultaten führten.

Zunächst wurde eine warme, wässerige, concentrirte Lösung von reinem Salmiak hergestellt und fast auf die Temperatur des Zimmers abkühlen gelassen. Ich speculirte auf die langsame Ausgleichung eines nur geringen Temperaturunterschiedes zwischen Lösung und umgebender Luft, wobei der sich langsam ausscheidende Salmiak nach einem in die Lösung aufgehängten Chlorkaliumwürfel orientirt, anschiessen sollte. Der Erfolg war aber ein ganz anderer; der Chlorkaliumwürfel verlor rasch seine Durchsichtigkeit, wurde schneeweiss und wurde in wenigen Stunden zu einer vollkommenen Verdrängungspseudomorphose von Salmiak nach Chlorkalium umgewandelt. Das Gefüge derselben erschien radial schuppig-fasrig und die Substanz war leicht auf Platinblech verdampfbar.

Ein fernerer Versuch bestand darin, dass ein Salmiakkrystall (ein Noellnersscher) in eine concentrirte Lösung von Chlorkalium gehängt wurde und zwar unter übrigens ähnlichen Verhältnissen. Der Effect war der, dass nach einiger Zeit der Salmiakkrystall aufgelöst worden war. Um nun zu ermitteln, ob es nicht möglich sei, durch rasche Ausscheidung des Chlorkaliums die Auflösung des Salmiaks gewissermaassen zu üherholen, wurde ein zweiter angewärmter Krystall in eine heissgesättigte und bei der Abkühlung fortwährend Substanz abscheidende Chlorkaliumlösung gehängt, wobei sich allerdings der Salmiakkrystall mit discontinuirlich gewachsenen Chlorkaliumgestalten bedeckte; es war aber

nicht zu unterscheiden, ob diese Gestalten nach den Axen des Salmiakkrystalls orientirt waren oder nicht.

Bei Siedhitze gesättigte und gemischte Lösungen von beiden Körpern schieden beim Erkalten anfangs Chlorkalium, welches frei von Salmiak war, ab; später aber chlorkaliumfreien Salmiak. Jeder dieser Körper war in den ihm eigenthümlichen trigonalen und oktaëdrischen Wachsthumsformen zum Absatz gelangt. Bei längerer Berührung der abkühlenden Lösung mit dem krystallinischen Bodensatz wurde die unterste Schicht desselben opak und weiss, weil das hier liegende Chlorkalium wieder durck Salmiak, wie in der oben beschriebenen Pseudomorphose, verdrängt wurde. Es scheint aus diesem Verhalten hervorzugehen, dass die Löslichkeitscurven beider Körper in gesättigten Mischungen einen Durchschnittspunkt haben, ober- und unterhalb dessen ihre relativen Löslichkeiten sich umkehren.

Für den Effect des Zusammenkrystallisirens sind auch die Methoden, nach denen man Krystalle herzustellen sucht, nicht gleichwerthig. Denn es ist offenbar ein grosser Unterschied ob man zwei Körper, wie Salmiak und Chlorkalium, deren Löslichkeitsverhältnisse mit der Temperatur sich continuirlich ändern und ins Entgegengesetzte umschlagen können, durch Erkalten von gesättigten Lösungen sich ausscheiden lässt, oder ob man die gemischte Lösung bei derselben Temperatur, bei welcher die Löslichkeitsverhältnisse beider Körper constant bleiben, eindampft und so die Substanzen zur Ausscheidung zwingt.

Es wurde früher gezeigt, dass eine Chlorkaliumlösung constant bei höherer Temperatur erhalten, Wachsthumsformen ausbildet, welche wie Salmiak oktaëdrisch gewachsen sind. Es lag deshalb auch die Vermuthung nahe, dass eine gemischte Lösung von Salmiak und Chlorkalium unter denselben Umständen gleiches Wachsthum beider Substanzen bedinge und damit eine isomorphe Mischung möglich mache. Der Versuch ergab oktaëdrische, klare Krystallgerippe, die nach dem sorgfältigen Abtrocknen auf Fliesspapier, Trocknen bei 100°, und nach dem Abdampfen des Salmiaks sich als aus 87,6 Proc.  $NH_4Ul$  und 12,4 Proc. KUl zusammengesetzt erwiesen. Somit war also die isomorphe Mischung constatirt, und zwar unter Umständen, die es wahrscheinlich

machen, dass gleiche Wachsthumsrichtungen übrigens isomorpher Körper eine wesentliche Bedingung für ihr Zusammenkrystallisiren sind.

Ist es an sich auch schon wahrscheinlich, dass für die Ausbildung, für den inneren homogenen Ausbau eines Krystalls dieselbe Art des Wachsens erforderlich ist, so ist es auch begreiflich, dass die Isomorphie zweier Körper sich auch nur dann durch das Zusammenkrystallisiren äussern kann, wenn diese Körper unter Bedingungen, die ein gleiches Wachsthum veranlassen, zusammentreten. Sonst isomorphe Körper können demnach unter Umständen gemischt erscheinen, unter andern scharf von einander getrennt. Die Isomorphie oder Homöomorphie im strengen Sinne ist also eine bedingte.

Es ist sogar der Fall denkbar, dass aus einer Lösung Krystalle von derselben Substanz auf Grund von verschiedener Wachsthumsart sich neben einander ausbilden, und dass die Substanz der einen Art nicht in der Lösung der anderen fortwächst. Erscheinungen der Art glaube ich am Alaun constatirt zu haben. Krystalle desselben, welche sich aus einer Lösung in Salzsäure ausgeschieden hatten und sehr nette Combinationen von Oktaëder, Würfel, Rhombendodekaëder und Pentagondodekaëder wahrnehmen liessen, dabei die früher beschriebenen Eigenschaften nach den rhombischen Zwischenaxen gewachsener Krystalle zeigten, wuchsen in einer anderen Lösung des Alauns, aber unter nicht näher erkannten Bedingungen, nicht im Sinne eines Individuums fort. Oberfläche blieb drusig, viele der kleinen Individuen, welche sich oberflächlich angesiedelt hatten, waren zwar unter sich und mit dem ursprünglichen Individuum parallel, aber es war nicht möglich sie zum Schluss gelangen zu lassen, sie zerfuhren immer mehr zu einem rundlichen, drusigen Körper, welcher keine Aehnlichkeit mehr mit einem Krystall hatte. Solche Wachsthumsunterschiede derselben Substanz können möglicherweise die Trennung von symmetrisch ausgebildeten Hemiëdrien oder Tetartoëdrien zur Folge haben, wie solche z. B. an der, sich in rechts und links drehende Weinsäure zerlegenden Traubensäure beobachtet worden ist.

# 7. Zusammenhang zwischen Wachsthumsrichtungen und Spaltbarkeit.

Erfahrungsmässig zeigt eine kugelförmige homogene Masse nach allen Richtungen und in gleichen Abständen vom Mittelpunkt gleiche Intensität der Schwerkraft. Die isodynamische Fläche ist in diesem Falle selbst eine Kugelfläche. Wenn aber die homogene Masse nicht eine Kugelform besitzt, sondern die eines dreiaxigen Ellipsoids, wenn ferner die Totalanziehung nach einer Richtung sich als die Summe der in dieser Richtung wirkenden Componenten der Anziehungskräfte aller Moleküle darstellt, so werden die isodynamischen Flächen eines solchen Körpers auch keine Kugelflächen mehr sein, sondern solche, die von der Zahl und Entfernung der nach verschiedenen Richtungen wirkenden Moleküle und dem Anziehungsgesetz derselben abhängig Demgemäss kann man sich vorstellen, dass in einem erscheint. Krystall die Anziehungsrichtungen grösster Intensität, entweder durch die Gestalt oder durch die ursprüngliche Art und Weise der Gruppirung einfacher oder complicirter Moleküle bestimmt werden, oder dass die Resultirenden solcher Kräftecomplicationen in den Wachsthumsformen der Krystalle ihren reellen Ausdruck Die Wachsthumsrichtungen eines Krystalls müssten nach diesen Betrachtungen auch die der maximalen Cohärenz sein. Macht man von diesem aprioristischen Grundsatze Anwendung auf die natürlichen Erscheinungen, so müsste ein nach den oktaëdrischen Axen gewachsener Krystall nach diesen auch den grössten Massenzusammenhang zeigen, ebenso die nach den trigonalen oder rhombischen Zwischenaxen gewachsenen den grössesten Zusammenhang nach diesen Axenrichtungen. Die minimalen Cohärenzen aber müssten als die mittleren Richtungen zwischen den benachbarten Axen irgend einer Art auftreten, d. h. die Krystalle müssten normal zu diesen mittleren Richtungen spaltbar sein. Oktaëdrisch gewachsene Krystalle hätten danach eine normal gegen die trigonalen Zwischenaxen gerichtete, d. h. eine oktaëdrische Spaltbar-·keit; nach den trigonalen Zwischenaxen gewachsene aber eine hexaëdrische. Betrachtet man ferner die Fig. 13, welche das Wachsthum

nach den rhombischen Zwischenaxen in einen Würfel schematisch gezeichnet darstellt, so sieht man an der kubo-oktaëdrischen Begrenzung der Gestalt, dass für diese Art des Wachsthums eine zweifache, nämlich eine oktaëdrische und eine hexaëdrische Spaltbarkeit hervorgehen müsste, weil sowohl die oktaëdrischen als auch die trigonalen Axen als Mittelrichtungen zwischen den rhombischen Axen aufzufassen sind. Beide Arten der Spaltbarkeit aber sind, da sie durch je drei und je vier Axen maximaler Anziehung bestimmt werden, ungleichwerthig. Vergleicht man mit diesen Behauptungen die Verhältnisse, wie sie sich an den früher bezüglich ihres Wachsthums studirten Körpern präsentiren, so findet man:

	Wachsthum 1				Spaltbarkeit
Speiskobalt .	nach	0	und	l t	nach $O$ und $\infty O \infty$ .
Silber	"	0	"	t	unbekannt.
Rothkupfererz	,,	0			nach O.
Arsenige Säure	,,	0			" O. ·
Kupfer	,,	t			unbekannt.
Schwefelkies	"	t			nach $\propto O \infty$ .
Chlornatrium	,,	t			$,,  \infty O \infty$ .
Chlorkalium	. ,,	t			$,  \infty O \infty$ .
Salmiak	. ,,	0			" O.

Diese Thatsachen stimmen mit den obigen Voraussetzungen vollkommen überein.

Unter den aufgeführten Körpern sind jedoch zwei ausgelassen worden, welche nicht in jene Reihe zu passen scheinen, nämlich gediegenes Eisen und Bleiglanz; beide zeigen für gewöhnlich oktaëdrisches Wachsthum und sind hexaëdrisch spaltbar. Indessen lässt sich daraus noch nicht schliessen, dass jene Speculationen unrichtig wären, sondern nur, dass diese Verhältnisse möglicherweise nicht richtig erkannt sind. Dass Eisen nur, und zwar nicht einmal häufig, in oktaëdrischen Krystallgerippen erscheint, kann damit zusammenhängen dass das Wachsthum derselben Substanz

 $<sup>^{\</sup>scriptscriptstyle 1}$  Die oktaëdrischen Axen mögen durch o , die trigonalen Zwischenaxen durch tausgedrückt werden.

variabel ist, und dass die oktaëdrischen Propagationsformen als nur nach drei Richtungen gewachsene den Raum nicht so leicht schliessen, als die nach 4 und 6 Axen ausgedehnten, welche also viel häufiger erscheinen müssen, selbst wenn diese Form nicht die gewöhnliche ist. Es ist möglich, dass das würfelig spaltbare Eisen trigonal gewachsen ist, dass aber trigonale Wachsthumsgerippe bis jetzt noch nicht beobachtet, oder dass sie übersehen worden Der Bleiglanz aber liefert auch keinen entscheidenden Beweis gegen die entwickelten Zusammenhänge zwischen Wachsthumsrichtung und Spaltbarkeit, möglicherweise kann er sich sogar zum Beweis für die Richtigkeit unserer Annahmen eignen. Bleiglanz wirklich oktaëdrisch wachse, ist noch keineswegs mit Sicherheit ausgemacht, sondern nur, dass seine Wachsthumsformen ein rechtwinkliges Maschensystem erkennen lassen. solches System kann aber auch bei dem Wachsthum nach den rhombischen Zwischenaxen auftreten.

Betrachtet man nämlich das in Fig. 13 p. 60 schematisch dargestellte Wachsthum nach den rhombischen Zwischenaxen, so ergeben sich die folgenden einfachen geometrischen Beziehungen. Da die rhombischen Axen die Mittelpunkte der gegenüberliegenden rhombischen Dodekaëderflächen, oder, was dasselbe sagen will, die Mittelpunkte der gegenüberliegenden Oktaëderkanten miteinander verbinden, so liegen auch in jedem oktaëdrischen Hauptschnitt zwei rhombische Axen, welche sich unter 90° schneiden. In jedem hexagonalen Schnitt des Oktaëders, d. h. in jedem, welcher zweien Oktaëderflächen parallel durch das Krystallcentrum geführt wird, liegen aber 3 Axen, welche sich unter 600, wie die Nebenaxen des hexagonalen Axenkreuzes halbiren. Verbindet man die Enden dieser rhombischen Axen durch gerade Linien, so erscheinen diese als Kanten des Kubo-Oktaëders, nach welchen hin das Wachsthum der Balkensysteme zweiter Ordnung stattfinden müsste. In diesem Wachsthumsstadium ist die Zeichnung fixirt. dessen erhält man zwölf Halbaxen, welche je vierflügelige Fiedersysteme in je zweien sich unter 600 und unter 1200 schneidenden Ebenen tragen, in denen die Fiedern zweiter Ordnung von denen erster Ordnung, wie in den Schneesternen unter 60° auslaufen. Wäre nun der Satz richtig, dass die mittleren Lagen zwischen

den Wachsthumsrichtungen die Cohärenzminima anzeigen, so müsste das rhombische Wachsthum, welches zwischen je drei gleich weit entfernten Axenenden eine trigonale und zwischen je vieren eine Oktaëderaxe führt auch eine zweifache wenngleich ungleichwerthige Spaltbarkeit, nämlich nach den Oktaëderflächen und nach den Würfelflächen bedingen. Diese zweifache Spaltbarkeit müsste also dem Bleiglanz, falls er rhombisches Wachsthum hätte, eigen sein. In Wirklichkeit ist diese auch beobachtet worden. John Torrey 1 beschreibt einen solchen, welcher in einem Kalkstein von Lebanon County, Penns. eingesprengt, und bei oktaëdrischer Form gleichzeitig nach ∞ 0 ∞ und 0 spaltbar war, so dass aus ihm Kubo-Oktaëder gespalten werden konnten. Diese Beobachtung wurde von J. P. Cooke bestätigt, welcher auch an anderen Bleiglanzvarietäten eine gleichzeitige oktaëdrische Spaltbarkeit fand, wiewohl diese an der von Lebanon County besonders deutlich hervortritt.

H. Heymann² beschreibt vom Bleiglanz eigenthümliche Gruppirungen, die auf der Grube St. Paul bei Welkenraedt unweit Aachen vorgekommen sind. Geradlinige Reihen kleiner Oktaëder durchschneiden einander rechtwinklig so, dass dadurch ein förmliches Gitterwerk entsteht; wenige andere Reihen von gleichartigen Krystallen setzen dabei noch schräg durch die gitterförmigen Stücke. Diese Reihen sind jedoch sparsamer und nicht in allen Exemplaren vorhanden; wenn man indess mehrere Stücke vergleicht, so scheint die schräge Durchsetzung auch eine gesetzmässige zu sein, da allenthalben der Winkel, den sie gegen das Gitterwerk bildet, derselbe sein dürfte. Werden die Stücke durchschlagen, also zugleich auch die Oktaëderreihen, so erkennt man, dass die Spaltungsflächen des Bleiglanzes in einer Ebene liegen und gleichzeitig spiegeln, folglich in allen Reihen die Oktaëder in paralleler Stellung sich befinden. —

Leider ist diese Beschreibung zu wenig exact um einen sicheren Schluss aus ihr auf die Wachsthumsverhältnisse des Bleiglanzes

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Sillim. Am. J. (2) XXXV. 126.

Niederrhein, Gesellsch. f. Natur- und Heilk. Bonn. Sitzung v. 8. April 1863. Vgl. auch Jahrb. Min. 1863. 594.

Knop, Molekularconstitution.

zu gestatten; denn der Winkel der schrägen Systeme ist nicht einmal annäherungsweise gemessen worden. Durch die Beobachtung aber, dass die Spaltungsflächen aller Systeme in ein er Ebene liegen, wird die Annahme von zufälligen Durchkreuzungen verschiedener individualisirter Systeme unwahrscheinlich gemacht, die einer Zwillingsverwachsung aber ausgeschlossen. Wie schwierig es übrigens ist das rhombische Wachsthum in concreten Fällen mit Sicherheit zu erkennen, das lässt sich aus der Zeichnung in Fig. 13 p. 60 leicht ableiten. Denn da die Spaltbarkeit im Bleiglanz vorwaltend eine hexaëdrische ist, und die Balkensysteme höherer Ordnungen sich den Kanten der quadratischen Würfelflächen parallel gruppiren, so werden die auf den Bruchflächen von Wachsthumsformen, welche ja natürlich in anderen Mineralien eingewachsen zu sein pflegen, auftretenden Gittersysteme auch vorwaltend rechtwinklig erscheinen und leicht mit oktaëdrischen Gerippen verwechselt werden können. Da aber, wo die Spaltungen den trigonalen Oktaëderflächen parallel sind, müssen auch trigonal gereihte Balkensysteme von 60° erscheinen. Diese Spaltbarkeit ist aber nur schwach entwickelt. An dem in meinen Händen befindlichen Stücke von demselben Fundorte scheinen in der That auch solche trigonale Systeme vorzukommen; jedoch wage ich nicht zu behaupten, dass sie als beweisende Erscheinungen gelten könnten, da sie in der Art ihres Auftretens sehr complicirt, und in Folge dessen nicht sicher zu enträthseln sind.

Uebrigens will ich aus diesen letzteren Betrachtungen nichts Weiteres gefolgert haben, als dass die Regelmässigkeit der Erscheinung: dass Wachsthumsrichtungen und Spaltbarkeit von den Richtungen der maximalen und minimalen Molekular-Anziehung abhängig seien, durch die unvollkommen beobachteten Erscheinungen am Eisen und Bleiglanz keine entscheidende Widerlegung finden. In viel höherem Grade scheint dagegen die Richtigkeit dieses hypothetischen Zusammenhanges durch eine andere Thatsache alterirt zu werden, nämlich durch die folgende. Wenn Chlorkalium nach den trigonalen Zwischenaxen wächst und würflig spaltet, so müsste nach den oktaëdrischen Axen gewachsenes Chlorkalium nach den Oktaëderflächen spalten. Ein Versuch zeigte mir aber, dass in letzterem Falle auch eine würflige Spaltbarkeit

und keine oktaëdrische vorhanden ist. Auch scheint nichts darüber bekannt zu sein, dass verschiedene Varietäten desselben Minerals die Spaltbarkeit mit Entschiedenheit verändert hätten. Indessen sind auch noch keine umfassenden Untersuchungen in diesem Sinne zur Ausführung gebracht worden.

Die Unsicherheit bezüglich des Zusammenhanges zwischen Wachsthumsrichtungen und Spaltbarkeit wird noch durch den Umstand vermehrt, dass an vielen Substanzen des regulären Systems, wie z. B. am Sodalith, Nosean, Hauyn, Kieselwismuth, Granat, Ittnerit, an der Zinkblende und am Amalgam eine dodekaëdrische Spaltbarkeit beobachtet wird, und dass diese Art der Spaltbarkeit nach den angenommenen Grundsätzen nur unter der Bedingung möglich wird, dass derselbe Krystall gleichzeitig nach den oktaëdrischen und trigonalen Axen gewachsen sei, und dass ein solches complicirtes Wachsthum factisch bis jetzt noch nicht wahrgenommen ist.

Wie einfach und bestechlich auch die Speculation über Anziehungsmaxima und Minima im Zusammenhang mit der Spaltbarkeit erscheinen mag, wie viele mit ihr harmonirende Beispiele auch aufgezählt werden mögen, so dürfen die soeben hervorgehobenen Widersprüche und Unsicherheiten doch nicht verschwiegen werden und es muss späteren Forschungen vorbehalten bleiben über diese Verhältnisse Licht zu verbreiten. Wenn die Zusammenhänge zwischen Spaltbarkeit und maximaler Anziehung durch lineare Gleichungen darstellbar sind, so muss allerdings die Abhängigkeit der ersteren von der letzteren direct zum sichtbaren Ausdruck gelangen; wenn solche Zusammenhänge aber nur durch quadratische Gleichungen, oder durch Gleichungen höherer Ordnungen definirbar sind, so können auch möglicherweise bei einem und demselben Wachsthum, wegen der Coëxistenz mehrerer gleichwerthiger Wurzelgrössen, mehrere verschiedene Spaltungsrichtungen im Krystall gleichberechtigt erscheinen.

Der Zusammenhang zwischen Spaltbarkeit und Molekulargruppirung oder Wachsthum der Krystalle ist offenbar noch eine zu lösende Aufgabe. Er folgt nicht unmittelbar aus unseren Vorstellungen über die Molekularconstitution krystallinischer Körper und es ist deshalb wahrscheinlich, dass die Einsicht in diese Verhältnisse nur vermittelst der theoretischen Mechanik, auf rechnendem Wege eröffnet werden kann, wenn überhaupt unsere Anschauungen über den Bau der Krystalle sich der Wahrheit nähern.

Jede der bis jetzt aufgestellten Theorien über das Wesen der Spaltbarkeit führt zu Widersprüchen, die nicht einfach lösbar sind, und infolge dessen zu Hypothesen, deren Ausdruck oft die Sprache der Poesie erfordert. Auf solche Widersprüche wird auch Dana 1 geführt, indem er die Spaltbarkeit der Krystalle durch seine Theorie zu erklären sich bemüht. Der Topas, sagt er, ist basisch leicht spaltbar, nach allen anderen Richtungen aber schwer. Dieser Cohärenzunterschied ist nicht abhängig von der relativen Stärke der Anziehung nach verschiedenen Axen, denn ihnen gemäss müsste oft das Umgekehrte stattfinden. Die härtesten Körper zeigen häufig die leichteste Spaltbarkeit, die weicheren nicht selten gar keine. "If then this quality has no relation to the strength of the attraction which unites molecule to molecule, it must depend on some pecularity in the manner in which this force acts. This force may act in two ways; — either contineously or intermittetly; and the latter mode only could produce the result in view. The action of force in nature appears to be generally intermittent. Alternate action and comparative inaction, with corresponding results, are everywhere exemplified in organic growth; and it is therefore no anomaly that it should be exemplified in the inorganic kingdom. The successive layers in wood, the periodical reproduction of leaves or fllowers, and of young in animals, and the seriate arrangement of parts in many plants and animals, all illustrate intermittent growth ff."

Die Unsicherheiten der Grundlagen, auf welche man Ideen über den Zusammenhang von Krystallaxen und Spaltbarkeit aufgebaut hat, sind auch die Ursache, dass ganz verschiedene Grundanschauungen über die Abhängigkeit der Spaltungsrichtungen von den Axen noch möglich sind. In Betreff dieser Verschiedenheit der Grundanschauungen ist die Art wie Frankenheim<sup>2</sup> diese Verhältnisse behandelt von grossem Interesse.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Syst. of. Min. 4. ed. I. p. 159.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Pogg. Ann. XCVII. 358 ff.

Er sagt: "Was nun die Lage der Spaltungsflächen zu den krystallographischen Axen betrifft, so habe ich schon früher nachgewiesen, dass sie bei normaler Ausbildung der Krystalle den Axen selbst perpendiculär sind, und da diese den Molekularlinien 1 mit den kleinsten Intervallen entsprechen, so werden die Spaltungsflächen auf diesen Molekularlinien perpendiculär stehen.

Wir können aber noch weiter gehen und nachweisen, dass auch da, wo sich das System nicht ohne der Symmetrie zu schaden, auf drei Axen zurückführen lässt, oder wo die Ausbildung anormal ist, die Spaltungsflächen stets den Molekularlinien mit den kleinsten Intervallen entsprechen, und zwar so, dass dem kleineren Intervall fast ohne Ausnahme die leichtere Spaltbarkeit entspricht.

Bei der Bestimmung der relativen Grösse der Intervalle bedürfen wir, nachdem das Verhältniss zwischen Krystallform und Molekular-Anordnung festgestellt ist, keiner Voraussetzung mehr. Es ergiebt sich mit Nothwendigkeit aus den beobachteten Winkeln und Flächen und würde sogar in einer wenig veränderten Form seine Bedeutung behalten, wenn man der Molekular-Theorie nicht beistimmen wollte." —

Frankenheim führt nun diese Gedanken für die verschiedenen Krystallsysteme durch, von denen wir bisher nur das reguläre System beispielsweise und mit Rücksicht auf meine Untersuchungen betrachten wollen.

Zur Bezeichnung der Flächen bedient er sich der Methode der Normalen, welcher gemäss die Coordinaten dieser nach drei senkrecht oder schief geneigten Axen bestimmt werden. Eine nach Weiss bezeichnete Fläche:  $\alpha a : \beta b : \gamma c$  wird durch das Sym-

bol 
$$p \ q \ r$$
 ihrer Normale ausgedrückt, wenn  $p = \frac{1}{\alpha}, q = \frac{1}{\beta}$ ,

 $r=rac{1}{\gamma}$  ist oder durch  $p\ \bar{q}\ \bar{r}$ , wenn die Coëfficienten von q und r negativ sind.

Zum Verständniss der Vorstellungen Frankenheim's ist es

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Die zwei Moleküle oder Atome verbindenden geraden Linien bezeichnet F. als Molekularlinien, wie das bereits im 1. Theile entwickelt worden ist.

erforderlich die in einer anderen Abhandlung in Pogg. Ann. XCV 347 ff. niedergelegten Resultate seiner Untersuchungen über die Ausbildung der Krystalle, in so weit er sich im Folgenden darauf bezieht, vorauszuschicken. Er ist nämlich der Ansicht, dass flächenreiche Krystalle zwar öfters Formen von complicirten Parameterverhältnissen erkennen lassen, dass diese aber im Ganzen als seltene Erscheinungen zu betrachten seien, welchen bei Aufstellung von Regelmässigkeiten die sich in der gewöhnlichen Ausbildung von Krystallen erkennen lassen, kein entscheidendes Gewicht beizulegen sei. Die durch Häufigkeit und Umfang ausgezeichneten Flächen befolgen ein sehr einfaches Gesetz, welches in der Neumann-Miller'schen Bezeichnungsweise am einfachsten zum Ausdruck gelangt. Dieses Gesetz besteht darin, dass es bei allen triklinometrischen, fast allen rhomboëdrischen, den meisten monoklinometrischen und bei vielen Krystallen anderer Systeme immer möglich ist, drei Richtungen zu finden, welche gestatten, allen wichtigeren die Zeichen:

100. 010. 001. 011. 011. 101 u. s. f., 012. 012. 021. 210 u. s. f., 111. 111. . . . 211. 211 u. s. f.

zu geben, deren Coëfficienten, also 0 und 1, seltener 2 und noch seltener 3 sind, oder, nach der Bezeichnung der Flächen durch die Axenabschnitte würden die häufigsten Krystallflächen die mit den Parametercoëfficienten ound 1, dann die mit 2 und seltener die mit 3 und höheren Zahlen folgen. Unabhängig von der Bezeichnungsweise stellt Frankenheim das Gesetz des Fortschreitens der Ausbildung nach einfachen, ganzen Zahlen wie folgt dar: "man nehme drei die Richtung und das Maass der Kräfte angebende Linien, die sich in ihrem Mittelpunkte kreuzen und auf deren Enden die Flächen der Grundform perpendiculär stehen. gen ferner die Diagonalen der Parellelogramme und Parallelepipede, welche aus zwei oder drei dieser Linien gebildet werden, Normalen erster Ordnung heissen; die Diagonalen der aus diesen Normalen und denen der Grundform gebildeten Parallelogramme und Parallelepipede Normalen zweiter Ordnung u. s. f., so werden die Normalen dritter Ordnung seltener sein, als die der

zweiten, aus denen sie entstanden sind, und diese seltener als die der ersten."1

In Bezug auf die zeitliche Entwickelung complicirterer Krystallformen ist die Bemerkung Frankenheim's von Interesse, dass er bei mikroskopischen Untersuchungen chemischer Präcipitationen in der Regel anfangs nur die einfache Grundform beobachtet habe, bis sich endlich durch Fortwachsen des Krystalls an dem Boden des Gefässes oder des Objectträgers auch andere Flächen ausbildeten.

Die Moleküle können auf drei wesentlich verschiedene Arten geordnet sein. Diesen entsprechen die drei Unterabtheilungen des Systems.

1) In der rectangulären Stellung der Moleküle ist das Intervall einer Molekularlinie l m n, das von 100 = 1 gesetzt,

$$J = \sqrt{(l^2 + m^2 + n^2)}$$

Es sind also die Intervalle oder Werthe von dem kleinsten beginnend

$$100 = 1$$
  $021 = \sqrt{5}$   $031 = \sqrt{10}$   
 $011 = \sqrt{2}$   $211 = \sqrt{6}$   $321 = \sqrt{14}$   
 $111 = \sqrt{3}$   $122 = \sqrt{9}$   $421 = \sqrt{21}$ 

Diese Reihe ist also normal.2

Da die Normale der Würfel-Fläche 100 den kleinsten Werth hat, so muss, wenn unsere Theorie richtig ist, in den normal gebildeten Krystallen die Spaltbarkeit nach den Flächen des Würfels entweder ausschliesslich oder doch am leichtesten sein. Und so ist es auch. Alle tesseralen Krystalle dieser Art, in welcher also das Oktaëder 111 häufiger ist als das Leucitoëder 211 und dieses häufiger als 311 und wo von den 48 Flächnern 321 am wenigsten selten ist, haben die leichteste Spaltbarkeit nach den Flächen des Würfels. So im Bleiglanz, Glaserz, Chlornatrium, und so überall, wo die Ausbildung deutlich zu beobachten ist.

2) In der centralen Stellung treten ganz andere Verhältnisse auf. Hier ist die Reihe der Molekular-Linien nach

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vgl. auch Frankenheim in Crelle's Journal für d. reine u. angew. Mathematik. Rd. VIII. p. 181.

<sup>2</sup> Vgl. p. 13.

der Grösse der Intervalle, oder was damit gleichbedeutend ist, die der Normalen nach der Grösse ihrer Werthe geordnet, der Werth von 100 = 1 gesetzt:

$$\begin{array}{lll}
111 = \sqrt{3.4} & 021 = \sqrt{5} & 122 = \sqrt{9}. \\
100 = 1 & 211 = \sqrt{6} & 031 = \sqrt{10} \\
011 = \sqrt{2} & 511 = \sqrt{27.4} & 321 = \sqrt{14}. \\
311 = \sqrt{11.4} & 531 = \sqrt{35.4}
\end{array}$$

Diese Reihe ist also anormal.

Da die Normale des Oktaëders 111 den kleinsten Werth hat, so ist die Spaltbarkeit oktaëdrisch, die am häufigsten vorkommenden Flächen sind zwar auch hier Oktaëder und Würfel; aber 311, das einen beträchtlich kleineren Werth als 211 hat, ist weit häufiger als dieses, dagegen 310, ungeachtet seiner Zonenverwandtschaft mit 311, der Normale 210 weit nachsteht. Diesem entspricht die Ausbildung der Krystalle mit oktaëdrischer Spaltbarkeit. Im Magneteisenstein und anderen spinellartigen Krystallen sind 111 und 311 häufig, dagegen das sonst gewöhnliche Leucitoëder 211 und 122 sehr selten sind. Unter den 48 Flächnern kommen 321 und 431 nicht vor, wohl aber 531.

Im Flussspath ist die Ausbildung in der Zone von 111, 311 anormal, in der Zone von 011, 021 dagegen normal, also ganz den Gesetzen der Molekular-Anordnung gemäss.

3) Bei der lateralen Stellung ist die Reihe der Molekular-Linien 100 = 1 gesetzt:

$$011 = \sqrt{1:2}$$
  $031 = \sqrt{5:2}$   $021 = \sqrt{5}$ .  
 $100 = 1$   $111 = \sqrt{3}$   
 $211 = \sqrt{3:2}$   $321 = \sqrt{7:2}$ 

Also hat 011 das kleinste Intervall und 111 ein grösseres als 211. Die auf 011 perpendiculären Flächen bilden das Granatoëder.

Diese Reihenfolge ist nun auch charakteristisch für den Granat und andere Krystalle, deren Ausbildung sich durch das Vorherrschen der Flächen 011 und 211, d. h. des Granatoëders und Leucitoëders, im Gegensatz zum Oktaëder 111 auszeichnet, indem dieses weit seltener ist, wie in anderen tesseralen Krystallen. Von 48 Flächnern ist, der Theorie gemäss, 321 am häufigsten.

Wir finden also in den Krystallen dieses Systems eine vollständige Uebereinstimmung zwischen der Ausbildung und den Resultaten der Molekulartheorie. Nur einige hemiëdrische Krystalle wie Blende, Boracit, haben ein abweichendes Verhalten, Der Schwefelkies dagegen verhält sich wie die übrigen Krystalle mit kubischer Spaltbarkeit, von denen er sich nur durch das etwas häufigere Vorkommen der einen Hälfte von 021 unterscheidet."

Man wird leicht bemerken, dass ähnliche Einwürfe gegen die Naturgemässheit dieser Theorie geltend gemacht werden können, wie ich sie meiner Auffassung selbst entgegengehalten habe. Warum der geringste Zusammenhang der Atome in der Richtung ihrer grössten Annäherung stattfinden soll, dafür ist a priori kein Grund einzusehen. Wenn aber dieselbe Krystallform bei verschiedenen Gleichgewichtslagen oder Anordnungen der Moleküle gebildet werden kann, oder, was dasselbe sagen will, wenn dieselbe Krystallgestalt nach dreierlei Richtungen gewachsen sein kann, so ist die Constanz der Spaltungsrichtungen für dieselbe Substanz ein gewichtiges Moment für die Behauptung, dass auch diese, die Frankenheimsche Theorie, die Zusammenhänge zwischen Molekulargruppirung und Spaltbarkeit nicht aufklärt.

## 8. Beziehungen zwischen Wachsthumsrichtungen und Zwillingsbildung.

Auch die Zwillingskrystalle erscheinen für die Erkenntniss der Wachsthumsverhältnisse in Krystallen bedeutungsvoll. Umgekehrt aber scheinen die Wachsthumsverhältnisse einer Substanz auch eine natürliche Interpretation ihrer Zwillingserscheinungen möglich zu machen. Die Unsicherheiten bezüglich der Deutung von Zwillingen liegen theils darin begründet, dass häufig für eine angenommene Zwillingsaxe noch andere, aequivalente Axen existiren, nach denen die Krystalle geometrisch in ganz gleicher Weise verwachsen sich darstellen, theils ber auch darin, dass in vielen Fällen verschiedene Drehungswinkel des einen Individuums gegen das andere zur Erklärung der Erscheinung genügen, wäh-

rend in allen Fällen die Stellung zweier Zwillingsindividuen als um 180° gedreht angenommen werden kann. Wenn die Zwillinge ferner als gesetzmässig verwachsene Individuen definirt werden, welche auf zwei verschiedene, parallele oder geneigte Axenkreuze zu beziehen sind, so ist eine solche Definition zwar geometrisch richtig, aber physikalisch scheinen die Zwillinge factisch aus einem einzigen Axenkreuze hervorzugehen, und ihre verschiedenen Verwachsungsgesetze wie auch ihre Verwachsungsarten, als Penetrations- und Juxtapositionszwillinge, sind naturgemässer als verschiedene Wachsthumsmodalitäten innerhalb derselben Propagationsform aufzufassen.

Darauf deutet auch die Erfahrung, dass, wenn man zwei einfache Krystalle in einer Zwillingsstellung künstlich zusammenlegt, z. B. zwei Oktaëdersegmente von Alaun, solche nicht als Zwillinge verwachsen, sondern sich wie fremde Körper gegenseitig umschliessen und übereinander hinauswachsen. Treffliche hierauf bezügliche Bemerkungen macht auch Frankenheim in Pogg. Ann. CXI. p. 18. "Die Zwillinge sind jedoch nicht immer eine spätere Bildung. Man findet sie sehr oft in eben entstandenen, im Mikroskope kaum wahrnehmbaren Krystallen und zwar, wenn die Individuen eine gleiche Lage zum Objecttische haben, von so übereinstimmender Grösse und Gestalt, dass der Krystall schon im Momente der Entstehung ein Zwilling oder Vielling gewesen sein muss."..., Nach einigen Angaben sollen auch zwei in einer Flüssigkeit schwebende Krystalle sich nach Zwillingsgesetzen an einander legen. Ich habe schon oben angeführt, dass es mir bei aller Aufmerksamkeit nicht gelungen ist eine solche, von der Krystallisationskraft abhängige Lagerung bei einem Krystalle von wahrnehmbarer Grösse zu beobachten. Diese Lagerung gehört nur dem werdenden Krystall an, bei zwei schon gewordenen Krystallen hängt die Verbindung nur von dem Gesetze der Schwere und der Adhäsion ab."

Demgemäss ist die Zwillingsaxe nicht mehr eine willkührlich zu wählende gemeinschaftliche Symmetrielinie, die unter anderen denselben geometrischen Effect giebt, sondern eine Wachsthumsrichtung; demgemäss kann die Natur auch nicht jedes, aus dem Charakter der repräsentirenden Form eines Krystall-

systems geometrisch ableitbare Zwillingsgesetz realisirt haben, sondern nur diejenigen Fälle, welche aus den Wachsthumsrichtungen ableitbar sind; im regulären System also nur diejenigen, deren Zwillingsaxe eine oktaëdrische, eine rhombische oder trigonale Axe ist. Durch diese Axen müsste also jede natürliche Zwillingsbildung ausdrückbar sein, und das ist in der That insoweit der Fall, als die Zwillingsgesetze regulärer Krystalle als solche mit Entschiedenheit constatirt sind.

Nimmt man für Zwillingsbildungen einen durchgängigen Stellungsunterschied der Individuen um 180° an, so ist im regulären Krystallsystem bei Zugrundelegung einer oktaëdrischen Axe als Zwillingsaxe nur eine Art von Zwillingsbildung möglich, nämlich diejenige, welche als eine Verwachsung zweier symmetrisch ausgebildeter gyroidisch-hemiëdrischer, oder gyroidisch-tetartoëdrischer Formen in derjenigen gegenseitigen Lage hervorgegangen zu denken ist, in welcher sie sich zu einander wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbild verhalten. Solche Bildungen müssten also bei dem Pentagonalikositetraëder und dem tetraëdrischen Pentagondodekaëder zu beobachten sein. Ob eine solche Bildung wirklich existirt, ist nicht zu entscheiden, da man diese Formen weder einfach, noch als gesetzliche Verwachsungen bis jetzt gefunden hat. Bei einem Stellungsunterschied beider Individuen von 90° aber erscheinen die Tetraëder und Pentagondodekaëder mit gemeinschaftlichen oktaëdrischen Axen in den Zwillingen des Fahlerzes, Schwefelkieses u. s. w. Diese Bildungen können aber auch so gedeutet werden, dass von der parallelen Stellung zweier congruenter Individuen aus, das eine gegen das andere um eine rhombische Zwischenaxe und um 180° gedreht wird. Ob also Zwillinge hemiëdrischer Formen nach den oktaëdrischen oder rhombischen Axen ausgebildet sind, dieses zu entscheiden bleibt in concreten Fällen zweifelhaft, wenn nicht discontinuirliche Wachsthumsformen die eine oder die andere Art als wirklich vorhanden und die Deutung als naturgemäss erscheinen lassen. Die gewöhnlichste Zwillingsbildung ist jedoch sowohl bei holoëdrischen wie hemiëdrischen Formen diejenige, bei welcher die Verwachsungen der Individuen eine trigonale Zwischenaxe gemeinschaftlich haben. Zu diesen gehören ebensowohl die oktaëdrischen Hemitropien des

Spinells, Magneteisens, des Faujasits, wie auch die dodekaëdrischen der Zinkblende und des Sodaliths, die würfeligen des Flussspathes, die tetraëdrischen des Diamantes u. s. w. mögen sie durch Juxtaposition oder durch Penetration verbunden sein.

Wenn die Zwillingsbildungen von der Wachsthumsart einer Substanz abhängig sind, und wenn ferner die Individuen einer und derselben Substanz um verschiedene Zwillingsaxen gruppirt sein können, so muss in speciellen concreten Fällen auch die Zwillingsaxe die Wachsthumsrichtungen der Substanz anzeigen. Die Zwillingsbildung würde demgemäss als ein wichtiges Kriterion zur Beurtheilung des inneren Baues von Krystallen zu betrachten sein. Wie nun die Zwillinge als von einem einzigen Axenkreuze aus gebildet zu denken und von der herrschenden Wachsthumsart ihrer Substanz abhängig sind, das mag mit Zugrundelegung des würfeligen Chlorkaliumzwillings in Fig. 19 pag. 93 und des einfachen Würfels in Fig. 10 pag. 54 erörtert werden.

Das trigonale Balkensystem in Fig. 10 besitzt die Eigenschaft dass es sowohl um eine oktaëdrische, als um eine rhombische Zwischenaxe um 180° gedreht, stets congruente Lagen behauptet; in Folge dessen also zu einer Zwillingsbildung nach diesen Axen gar keine Veranlassung geben kann. Ist aber die Zwillingsbildung von der Wachsthumsart eines Krystalls direct abhängig, bestimmt also die Wachsthumsrichtung auch die Zwillingsaxe, so kann bei trigonalem Wachsthum auch nur eine trigonale Axe als Zwillingsaxe möglich sein. Denkt man sich die Fig. 10 um eine trigonale Axe, etwa um die, welche von der Würfelecke rechts oben vorn nach links unten hinten gerichtet ist, um 180° gedreht, so ergiebt sich für sie eine nicht congruente, sondern eine symmetrische Lage, wie es der in Fig. 19 gezeichnete Zwillingskrystall ausdrückt.

Bezüglich dieser Bildungsweise zwei verschiedene und von einander unabhängige Krystallindividuen anzunehmen, die gegeneinander um 180° gedreht sind, dafür kann man sich nun eigentlich keine Gründe entwickeln; wenn man sich aber vorstellt, dass in den dreiflügeligen Balkensystemen 2. Ordnung an den trigonalen Axen, gewissermaassen eine Polarisation des Wachsthums auftritt; eine Polarisation insofern, als für jede projicirende

Ebene, welche von der trigonalen Axe nach einer Würfelkante gelegt werden kann, eine zweite in entgegengesetzten Richtungen ausgedehnte, als gleichwerthige möglich ist, und dass unter Umständen diese Polarisation nach einer der trigonalen Zwischenaxen aufgehoben wird, so müssen von einer Axe aus sechsflügelige Balkensysteme, deren Ebenen sich unter 60° schneiden, entstehen, d. h. das Wachsthum muss von einer trigonalen Axe aus nach 6 von einer Ecke auslaufenden Würfelkanten geschehen, wie es in den Penetrationszwillingen wirklich der Fall ist.

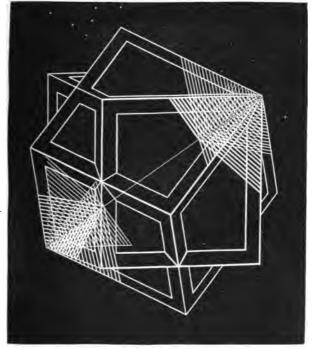


Fig. 19.

Dieser Auffassung gemäss kann Zwillingsbildung nur unter solchen Bedingungen auftreten, unter welchen die Propagationsformen der Krystalle polarisirt erscheinen; oder mit anderen Worten: unter welchen für jede realisirte Wachsthumsrichtung des einfachen Krystalls eine entgegengesetzte gleichwerthige möglich ist.

Für das Wachsthum holoëdrischer Gestalten sind diese Bedingungen nur bei trigonalem Wachsthum erfüllt; in Folge dessen können Zwillinge holoëdrischer Formen nur eine trigonale Axe zur Zwillingsaxe haben, und nur durch trigonales Wachsthum hervorgebracht werden. Das oktaëdrische und rhombische Krystallgerippe zeigt keine symmetrische Stellung bei einer Drehung derselben um 180º und um eine seiner Axen, also keine Polarisation des Wachsthums, diese können also auch keine Zwillinge holoëdrischer Gestalten hervorbringen. Anders aber kann es sich bei hemiëdrischen und tetartoëdrischen Krystallformen verhalten. Wiewohl über das Wachsthum dieser keine positiven Beobachtungen vorliegen, so ist es doch wahrscheinlich, dass die theilflächige Ausbildungsweise von Krystallen ihren Grund darin habe, dass von den gleichwerthigen Wachsthumsrichtungen eines Krystalls die symmetrischen Hälften theilweise oder gänzlich unterdrückt geblieben sind, und dass auf diese Weise eine Polarisation des Wachsthums herbeigeführt wird, welche auch bei anderem, als trigonalem Wachsthum eine Zwillingsbildung hemiëdrischer Formen ermöglicht. Erstreckt sich der polare Gegensatz des Wachsthums getrennt auf die Hälften der Zwillingsaxe, so ist das Resultat ein Juxtapositionszwilling, erfasst er aber gleichzeitig jeden der auf ihr liegenden. Punkte, so entsteht ein Penetrationszwilling; bei ossillatorischem Umschlagen der Polarität aber die vielfache Wiederholung der Zwillingsbildungen.

Wenn nun das oktaëdrische Wachsthum nach drei, das trigonale nach vier und das rhombische nach sechs gleichwerthigen Richtungen fortschreitet, so muss es auffallen, dass bei der Zwillingsbildung eine von diesen gleichwerthigen Richtungen als Zwillingsaxe ausgezeichnet ist, und dass nicht das Zwillingswachsthum gleichzeitig von allen gleichartigen Axen ausgeht. Davon kann man sich allerdings keinen exacten Grund angeben. Indessen findet man analoge Thatsachen bei den früher besprochenen Verzerrungen der Chlorkaliumkrystalle, bei welchen auch mit veränderten Bedingungen, z. B. bei wachsender Concentration der Verunreinigungen, welche der Lösung beigemischt sind, die gleich-

werthigen trigonalen Zwischenaxen successive ihre Gleichwerthigkeit einbüssen und zuletzt nur eine dieser Axen in den rhombischen Verzerrungen als eine bevorzugte auftreten lassen.

ψ.

ť.

Ĭt

q.

1

ŗ.

li

Verzerrungen werden mit Recht als unvollkommene Krystallbildungen aufgefasst, denn für jede verwirklichte Verzerrungsrichtung coëxistiren in der Idee noch mehrere gleichwerthige. Vorstellung der Unvollkommenheit der Ausbildung muss man consequenterweise auch auf die gewöhnlichen Zwillingsbildungen ausdehnen, denn auch hier sind für jede einzelne realisirte Zwillingsaxe mehrerere gleichwerthige vorhanden. In der That findet man auch Verwachsungen, welche diese Vorstellung berechtigt erscheinen lassen, wie u. A. die bekannten Neunlinge des Zinnsteins. Es ist mir nicht unwahrscheinlich, dass auch manche Gruppen von Schwefelkieswürfeln analoge Bildungen nach den trigonalen Zwischenaxen sind. Verfolgt man aber diesen Gedanken weiter, so gelangt man zur Erkenntniss der Möglichkeit, dass die Zwillingsbildung, da ja jedes mit dem ersten Individuum verwachsene zweite wiederum ebensoviel gleichwerthige Zwillingsaxen besitzt u. s. f. sich bis ins Unendliche wiederholen kann und z. B. für die regulären Krystalle des Schwefelkieses zur Bildung krystallinisch constituirter vollkommener Kugelformen Veranlassung geben kann. Die einfache Zwillingsbildung würde von diesem Gesichtspunkte aus als der niedrigste Grad des Zwillingswachsthums zu deuten sein.

## Schlussbemerkungen.

Fasst man die in dieser Schrift dargelegten Ideen über Molekularconstitution und die beobachtend und experimentell gewonnenen Einsichten bezüglich des Wachsthums der Krystalle kurz zusammen, so bemerkt man, dass zwei Wege der Forschung zu Resultaten geführt haben, welche sich nicht widersprechen, sondern vielmehr sich gegenseitig stützen und erläutern. Die geometrisch und mechanisch möglichen einfachsten Gleichgewichtslagen der Moleküle können durch Molekularlinien ausgedrückt werden, welche gleichzeitig auch die Wachsthumsrichtungen des Krystalls sind, d. h. Richtungen, nach welchen eine maximale Anziehung der Atome sich bemerkbar macht. Im regulären Systeme

sind diese Molekularlinien oder Wachsthumsrichtungen identisch mit denjenigen Symmetrielinien, welche man als oktaëdrische Hauptaxen, als trigonale und rhombische Zwischenaxen unterschieden hat.

Da dieselben Atome bei gleicher oder wechselnder Anzahl verschiedenartige Moleküle bilden können, so ist auch denkbar, dass jede Substanz in jedem Systeme krystallisiren könne. Dass die Pleomorphie factisch nicht in dem hier ausgesprochenen Umfange, höchstens als Trimorphie erscheint, muss in der Constanz der besonderen Bedingungen gesucht werden, unter denen sich Krystalle zu bilden pflegen.

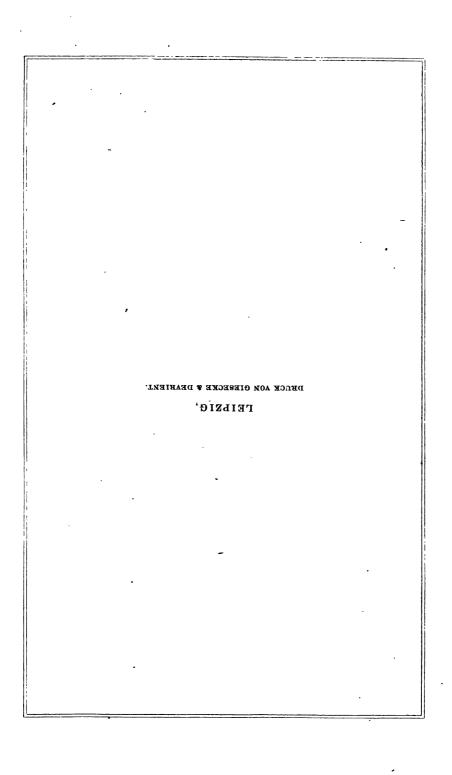
Die Gleichgewichtslagen der Moleküle in einem Krystall sind veränderlich. In Folge dessen auch die Wachsthumsrichtungen, wie sich das durch den Versuch und durch Beobachtung an künstlich hergestellten und natürlichen, discontinuirlich ausgebildeten Krystallen nachweisen lässt. Krystalle, welche in der Richtung einer Art von Axen gewachsen sind, können nicht gleichmässig weiter wachsen in einer Lösung derselben Substanz, wenn diese eine andere Wachsthumsrichtung bedingt; auch können unter so verschiedenen Bedingungen isomorphe Körper sich ebensowenig mischen als übereinander fortwachsen. Die Isomorphie ist demgemäss auch durch gleiche Wachsthumsart bedingt.

Die Zwillingsbildung steht mit der Wachsthumsart der Krystalle in directem Zusammenhange und die Zwillingsaxen erscheinen als Molekularlinien; dagegen ist es bis jetzt noch nicht gelungen, ein einfaches Abhängigkeitsverhältniss zwischen den Wachsthumsrichtungen und der Spaltbarkeit der Krystalle zu erkennen.

## Druckfehler:

Auf Seite 13, Zeile 17 von unten lies a normale statt normale.

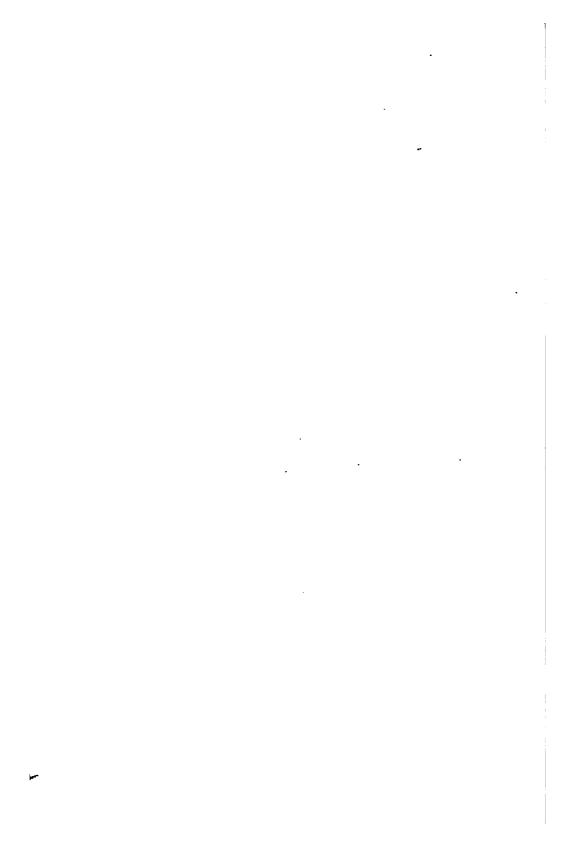
. 











•

•

•

.

